



Diplomarbeit

Simulation verschiedener Destillationsverfahren

Vorgelegt von:

Roland Kaser

Mat.Nr.: 9435095

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr. Christian Weiss

Ao.Univ.Prof.,Dipl.-Ing. Dr. Josef Draxler

Leoben, 2.Juni 2004

„Ich erkläre an Eides statt, das ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die benutzten Quellen, wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.“

Kurzfassung:

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, ein Berechnungsmodul für eine Rektifikationskolonne eines binären Gemisches zu entwickeln.

Die Berechnung erfolgt nach einem Stage-to-Stage-Konzept.

Die Massenströme in die Kolonne können die Gasphase, Flüssigphase A und Flüssigphase B enthalten. Spezifiziert wird die Kolonne durch den Feedstrom (Molstrom, Zusammensetzung, Temperatur), die Zusammensetzung des Kopf- und Sumpfproduktes, sowie durch Druck und Rücklaufverhältnis.

Das thermodynamische Verhalten der Kolonne wird einerseits für Gas- als auch Flüssigphase ideal angenommen und andererseits die Gasphase ideal und die Flüssigphase real betrachtet (unter Zuhilfenahme des NRTL-Modells).

Theoretisch wird auch ein reales Modell für die Gasphase und die Erweiterung für Gas-Flüssig-Austausch mit simultaner Reaktion erläutert.

Abstract:

The aim of this diploma thesis is to develop a calculation module for a rectifying column of a binary mixture.

The calculation takes place following a stage-to-stage concept.

The mass flow into the column can contain gaseous phase, liquid phase A and liquid phase B. The column is specified by the feed (mol stream, composition, temperature), the mole fraction of the top and bottom product, as well as pressure and reflux ratio.

The thermodynamic characteristic of the column is taken into account on the one hand for an ideal gas and liquid phase and on the other hand, for an ideal gaseous phase and a real liquid phase (with help of the NRTL- model).

A material model for the gaseous phase and the extension for gas-liquid exchange with simultaneous reaction are also theoretically described.

Inhaltsverzeichnis:

1. EINLEITUNG:	6
1.1 GESCHICHTLICHE ENTWICKLUNG DER DESTILLATIONSTECHNIK	6
1.2 ALLGEMEINES.....	7
1.3 REAKTIVDESTILLATION	9
1.3.1 Einteilung.....	10
1.3.2 Vorteile.....	11
1.3.3 Nachteile	11
1.4 AUFGABENSTELLUNG	12
2. MATHEMATISCHE GRUNDLAGEN:	13
2.1 GLEICHGEWICHT	13
2.2 T-X,Y-DIAGRAMM (SIEDEDIAGRAMM)	14
2.3 X-Y-DIAGRAMM (ZUSAMMENSETZUNGSDIAGRAMM)	15
2.4 P-X,Y-DIAGRAMM (DRUCKDIAGRAMM)	16
2.5 EINSTUFIGE DESTILLATION (FLASH)	17
2.5.1 Kontinuierlicher Betrieb.....	17
2.5.2 Diskontinuierlicher Betrieb	17
2.6 REKTIFIKATION BINÄRER GEMISCHE	18
2.6.1 Berechnung der Bilanzgeraden:.....	19
2.6.2 Einfluss des thermischen Zustandes des Einsatzes:	22
2.6.3 Optimales Rücklaufverhältnis	25
2.6.4 Kolonne mit Seitenstrom	26
2.7 DISKONTINUIERLICHE REKTIFIKATION	27
2.7.1 Konstanter Rücklauf.....	27
2.7.2 Konstante Produktzusammensetzung	28
2.8 KONTINUIERLICHE DESTILLATION VON MEHRSTOFFGEMISCHEN	29
3. REALE ZUSTÄNDE	32
3.1 GASPHASE (ZUSTANDSGLEICHUNGEN)	32
3.2 FLÜSSIGPHASE (AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTENMODELLE)	33
4. ERWEITERUNG FÜR GAS-FLÜSSIG-	37
AUSTAUSCH MIT SIMULTANER REAKTION	37
IN DER FLÜSSIGPHASE	37
4.1 ALLGEMEINES MODELL.....	37
4.2 SPEZIELLES MODELL – STATIONÄR, IDEALE TRENNSTUFE	39
5. NUMERISCHE LÖSUNGSMETHODEN	41

5.1	BERECHNUNG VON BODEN ZU BODEN	41
5.2	BERECHNUNG NACH THIELE-GEDDES	42
5.3	MATRIZENMETHODE	42
5.4	RELAXATIONSMETHODE	42
6.	MODELLIERUNG UND PROGRAMMIERUNG:	44
6.1	MODELLBILDUNG ALS GRUNDLAGE DER PROZESS-SIMULATION	44
6.2	PROGRAMMIERUNG	45
6.2.1	<i>Programmbeschreibung</i>	46
6.2.2	<i>Auswertung berechneter Daten für einige Gemische</i>	47
7.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	53
8.	NOMENKLATUR:	54
9.	LITERATURNACHWEIS:	57
10.	ANHANG:	58
10.1	ABLAUFSHEMA DES PROGRAMMS:	58
10.2	PROGRAMMAUFBAU:	59
10.3	AUSZÜGE DES ERSTELLTEN PROGRAMMS:	60
10.3.1	<i>InputFile</i> :	60
10.3.2	<i>Hauptprogramm distillation.dpr</i> :	61
10.3.3	<i>Globale Variablen</i> :	62
10.3.4	<i>Unit Calculate.pas</i> :	63
10.3.5	<i>Unit Thermodynamics.pas</i> :	65
10.4	TABELLEN:	67

1. Einleitung:

1.1 *Geschichtliche Entwicklung der Destillationstechnik*

Die Destillation/Rektifikation ist das wichtigste thermische Trennverfahren in der verfahrenstechnischen Industrie. Die historische Entwicklung lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- der Beginn der Destillationstechnik erfolgte vor ca. 2000 Jahren,
- der Begriff Destillation kommt von destillare (herabträufeln),
- alexandrische Alchemisten haben die ersten Destillationskolben mit Öfen beheizt. Die Destillationsanlagen bestehen von ca. 200 n.Chr. bis 1800 n.Chr. aus diesen ofenbeheizten Destillationskolben, dem Brüdenrohr, der zunächst luft-, später wassergekühlten Kondensationseinheit sowie dem Destillationsgefäß,
- Die Kondensation erfolgt zuerst mit Umgebungsluft in kugelförmigen Aufsätzen, wobei die Kühlung teilweise durch Auflegen nasser Schwämme verbessert wurde. Infolge der geringen Austauschflächen und der schlechten Wärmeübertragung konnten deshalb allein Substanzen mit $\vartheta_s > 80^\circ\text{C}$ (z.B. ätherische Öle) destillativ getrennt werden,
- Ab ca. 100 n.Chr. benutzen die Europäer die Destillationstechnik und entdecken insbesondere das Ethanol ($\vartheta_s = 78,3^\circ\text{C}$) im Wein. Diese (späte) Entdeckung bestimmte die Entwicklung der Destillationstechnik ganz wesentlich,
- Im Mittelalter erfolgten die größten Fortschritte bei der Kondensation der Destillatdämpfe mit einem sogenannten Rosenhut (größere Fläche), Mohrenkopf (Wasserkühlung am Kopf), sowie durch Kondensation zwischen Kopf und Vorlage (Wasserkühlung),
- Im Spätmittelalter gab es Fortschritte bei der Erwärmung (Wasserbad, Gärungsprozesse, Sandbäder) sowie erneut bei der Kondensation (Kühlschlangen werden durch ein Wasserfass geführt, wodurch die Austauschfläche vergrößert wird). Es werden erstmals verschiedene Fraktionen gleichzeitig abgenommen und mehrere Trennstufen (Verdampfung, Kondensation) realisiert,
- Im 17. Jh. erfolgte die Versorgung von Seeschiffen mit Süßwasser durch Destillation von Salzwasser. Weitere Destillationsprodukte sind Pech, Teer (zum Abdichten von Schiffen sowie zum Schmieren von Wagenachsen). Nach der Destillation des Erdöls wurde es als Universalheilmittel verwendet,

- Ende des 18. Jh. erfolgte Einführung (von Weigel) des Gegenstromprinzips bei der Kühlung, wobei dieser Kühler heute als Liebigkühler bekannt ist. Eine Trennung von Gemischen aus Komponenten mit relativ geringen Siedpunktdifferenzen ist noch nicht möglich,
- Im 19.Jh. kommen die entscheidenden Fortschritte der Destillationstechnik von den Alkoholbrennereien, später von der chemischen und erdölverarbeitenden Industrie.

1.2 Allgemeines

Die Destillation ist ein Verfahren zur thermischen Trennung von Flüssigkeitsgemischen. Sie kann dann eingesetzt werden, wenn die Siedepunkte der einzelnen Gemischkomponenten verschieden sind und die Gemischkomponenten beim Sieden unter den gewählten Arbeitsbedingungen keine thermische Schädigung erleiden. Dabei hat der Dampf im allgemeinen eine andere Zusammensetzung als das Flüssigkeitsgemisch, d.h. er ist mit tiefersiedender (leichterflüchtigen) Komponente angereichert. Zwei oder mehr Komponenten, die eine gleiche Flüchtigkeit aufweisen, werden als Azeotrop bezeichnet. Eine Trennung dieser Komponenten ist nur möglich, wenn durch andere Betriebsbedingungen bzw. Zusatzstoffe das Azeotrop vermieden oder verschoben werden kann.

Die Destillation (*Einphasenstrom-Destillation*) umfasst das Verdampfen des Flüssigkeitsgemisches, das anschließende Kondensieren des abströmenden Dampfes und das Abtrennen des Kondensats (Destillat).

Die *Rektifikation* ist ein weitgehend vollständiges thermisches Trennen eines Flüssigkeitsgemisches bevorzugt in seine Bestandteile (Einzelkomponenten). Bei dieser Zweiphasenstrom-Destillation stehen innerhalb einer Kolonne (Säule) ein Dampf- und Kondensatstrom in ständigem Wärme- und Stoffaustausch an der Phasengrenze Dampf/Flüssigkeit im Sinne einer Mehrfachdestillation, d.h. es liegt eine sogenannte wiederholte Destillation vor.

Bei der einfachen Destillation wird die Destillation einmalig ausgeführt und es ist zwischen der offenen und geschlossenen Destillation zu unterscheiden. Die einfache Destillation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die offene Destillation (*Differentialdestillation*) ist dadurch gekennzeichnet, dass der beim Sieden des Flüssigkeitsgemisches entstehende Dampf unmittelbar abgeführt, in einem nachgeschalteten Kühler vollständig kondensiert und das so gewonnene Destillat in einer Vorlage (Rezipient) gesammelt wird. Der flüssige Rückstand verbleibt z.B. in einer Blase.

Eine geschlossene Destillation (*Flash-Destillation*) liegt vor, wenn der beim Sieden entstehende Dampf nicht abgezogen wird, sondern in einem geschlossenen Gefäß in ständigem Kontakt mit dem flüssigen Rückstand bleibt. Zwischen dem Dampf und der Flüssigkeit stellt sich das Phasengleichgewicht ein.

Bei der *diskontinuierlichen (batch-) Destillation* erfolgt die Trennung einer vorgelegten Menge (kein Feedstrom) an Flüssigkeitsgemisch in einer Destillierblase in Destillat und Rückstand, die beide zunehmend an tiefersiedenden Komponenten verarmen. Nach Beendigung der batch-Destillation wird die Blase geleert und kann erneut mit einem neuen Flüssigkeitsgemisch gefüllt werden. Die diskontinuierliche Destillation kann als Einstrom-, Gegenstrom- oder Gleichstromdestillation betrieben werden.

Bei der *halbkontinuierlichen Destillation* wird der Blaseneinsatz mit vorerhitztem Einsatzgemisch kontinuierlich ergänzt, entsprechend dem anfallenden Destillat. Mit zunehmender Zeit steigt der Gehalt an hochsiedenden Anteilen im Blaseninhalt an, so dass nach einer bestimmten Zeit die Destillation unterbrochen und der Rückstand diskontinuierlich abgelassen wird.

Die halbkontinuierliche Destillation erbringt bei gleichem Blasenvolumen größere Durchsätze als die diskontinuierliche Destillation.

Bei der kontinuierlichen Destillation, die meist als Gegenstromdestillation betrieben wird, tritt zwischen der Verstärkersäule und der Abtriebssäule das vorerhitzte, zu trennende Flüssigkeitsgemisch als Feedstrom kontinuierlich in die Rektifikationskolonne ein. Das Gemisch wird in Kopf- und Sumpfprodukt konstanter Zusammensetzung getrennt zerlegt. Alle Destillationsbedingungen bleiben nach dem Einfahren der Kolonne stationär. Der Durchsatz ist groß. Das im allgemeinen aus mehreren Komponenten bestehende Kopf- und Sumpfprodukt kann weiteren Kolonnen als Feedstrom zufließen. Zum möglichst vollständigen Trennen eines Eintrittsgemisches aus N Komponenten sind $N-1$ Kolonnen erforderlich. Im allgemeinen ist die maximale Anzahl von Kolonnen, aus wirtschaftlichen Gründen, auf vier beschränkt. Die kontinuierliche Destillation kann im Gegen- und Gleichstrom betrieben werden. [1]

Abhängig vom Druckbereich lassen sich die folgenden Destillationsverfahren unterscheiden:

- *Normaldruck-Destillation*: wenn irgend möglich ist die Durchführung der Destillation bei Umgebungsdruck anzustreben.
- *Druckdestillation*: Wird dann verwendet, wenn bei Umgebungstemperatur dampfförmige Gemische zu destillieren sind oder auch wenn die Dämpfe nicht mehr mit Wasser zu kondensieren sind.
- *Vakuumdestillation* kommt bei temperaturempfindlichen Stoffen zur Anwendung und zur Vermeidung von Azeotropen. Außerdem soll die Destilliereinrichtung so gewählt werden, dass eine nur kleine mittlere Verweilzeit bei engem Verweilzeitenspektrum bezüglich des durchgesetzten Gemisches vorliegt.

1.3 Reaktivdestillation

Die Reaktivdestillation ist eine in der chemischen Industrie bekannte Verfahrensweise, um Substanzen herzustellen, welche durch Reaktion von Edukten zu Produkten und simultaner thermischer Trennung in einem Apparat, der Reaktivdestillationskolonne, zu synthetisieren und zu reinigen sind. Die prinzipielle Überlegung, warum ein solcher Kombinationsprozess verwendet werden soll, liegt in folgender Erklärung begründet: Durch die Überlagerung von Reaktion und Stofftrennung (Transport in die zweite Phase) können sich Betriebszustände ergeben, welche die Stofftrennung und die Selektivität der Reaktion sehr stark beeinflussen. Durch diese Stofftrennung, sofern die richtigen Komponenten, nämlich die leichterflüchtigen Produkte, abgetrennt werden können, kann dieser Umstand die Reaktionsgeschwindigkeit zum Beispiel wieder auf den höchstmöglichen Wert (dieser entspricht einer Anfangsreaktionsgeschwindigkeit) heben. Dadurch besteht die Möglichkeit hohe Umsätze in Stoffsystemen mit langsamer Kinetik bzw. auch ungünstig liegenden chemischen Gleichgewichten in einem Apparat zu erreichen. Weiters besteht die Möglichkeit, Restriktionen bezüglich der Bildung von Azeotropen zu umgehen. Diese Vorteile wären z.B. durch eine Serienschaltung von Reaktor und nachfolgender Destillationskolonne nicht erzielbar.

Durch diese Möglichkeit zur Umgehung stofftransport- und reaktions-technischer Hemmnisse findet die Reaktivdestillation vor allem bei der Herstellung von Ethern, bleifreien Antiklopfmitteln (z.B. Methyl-Tertiär-Butylether MTBE, Tertiär-Amyl-Methylether TAME, Ethyl-Tertiär-Butylether ETBE), bei der Veresterung bzw. Verseifung, Umesterungen, Alkylierungen Verwendung.

Ebenso zahlreich wie die Palette der zu erstellenden Produkte sind die Möglichkeiten der technischen Durchführung. Diese reichen von Bodenkolonnen über gepackte Kolonnen, bzw. für reaktive Systeme über die homogene zur heterogenen Katalyse. Es ist daher ersichtlich, dass eine Auslegung von Reaktivdestillationskolonnen durch die Überlagerung von Reaktion, Destillation und strömungsbedingten Eigenschaften der jeweils zu betrachtenden Kolonne zu einem außergewöhnlich komplexen Zusammenspiel der unterschiedlichsten Parameter wird.

1.3.1 Einteilung

Um das umfassende Gebiet der Reaktivdestillation übersichtlich einzuteilen, kann folgende Systematik verwendet werden:

- homogene bzw. nichtkatalysierte Reaktivdestillation: Die Reaktion findet in der Flüssigphase mit oder ohne Katalysator statt. Die Möglichkeiten der zu verwendenden Destillationskolonne erstreckt sich von den Bodenkolonnen (Sieb, Ventil, Glocke,...) bis zu Füllkörperkolonnen (Raschig, Pall,...).
- Heterogene katalysierte Reaktivdestillation: Die Reaktion findet an der Phasengrenzfläche flüssig-fest statt. Die Apparateausführung entspricht einer Destillationskolonne mit reaktiver Füllkörperpackung.

- Füllkörper in Form bekannter Stoffaustauschformen wie Raschigringe, Sättel, Pellets, Tabletten, usw. Diese Packungen bestehen aus reaktiven Polymeren wie z.B. sulfonierte Polystyren-Divinylbenzole, Phenol-Formaldehykondensate. Für die Herstellung solcher katalytischer Packungen existieren folgende Methoden:
 - a) Katalytische Ionenaustauscherharze werden mit thermoplastischem Kunststoffpulver direkt in Füllkörperformen umgeschmolzen,
 - b) Eine Mischung der nicht aktivierten Kunststoffkomponenten wird in Formen gegossen und diese Formen mit Reagenzien, wie z.B. konzentrierter Schwefelsäure behandelt, um katalytisch aktive Gruppen einzuführen. Ein wesentlicher Nachteil dieser beiden Methoden ist, dass die makroporöse Struktur durch das Umschmelzen bzw. Verkleben mit thermoplastischem Pulver zerstört wird.

- Käfigstruktur mit Katalysator im Inneren: Diese Form der Katalysatorpackung besteht aus aktivem Ionenaustauscherharz, welches in einer Gewebepackung eingenäht und in der Destillationskolonne regelmäßig geschichtet ist. Ein Vorteil solcher Packungen besteht in der Möglichkeit, unterschiedliche Katalysatoren zu verwenden. Dies gewährt für verschiedenste Betriebsbedingungen eine optimale Wahl des Katalysators.

1.3.2 Vorteile

Die durch die Koppelung von Reaktion und Stoffaustausch möglichen Vorteile der Reaktivdestillation im Vergleich zu getrennter Reaktion und Destillation (speziell der heterogen katalysierten Reaktivdestillation) sind:

- bei der Reaktion mit nicht vollständigem Gleichgewichtsumsatz wird durch die Trennung von Edukten und Produkten die Reaktion in Gang gehalten, woraus das Erreichen hoher Produktreinheiten gewährleistet wird.
- Durch ausgewählte Betriebsbedingungen kann die unerwünschte Bildung von Nebenprodukten verringert bzw. vermieden werden.
- Die Reaktionswärme kann für Verdampfung im Prozess direkt genützt werden.
- Relativ einfache Temperaturregelung
- Restriktionen bezüglich azeotroper Gemischzusammensetzungen können umgangen werden.
- Nur mehr ein Apparat wird benötigt
- Im Vergleich zur homogen katalysierten Reaktivdestillation liegt der Vorteil der heterogen katalysierten im Nichtvorhandensein des Katalysators im Sumpf oder Destillat.

1.3.3 Nachteile

- es besteht eine Limitierung der Anwendungsmöglichkeiten auf Reaktionen, bei denen destillierbare Substanzen vorkommen (mindestens zwei Substanzen).
- Ein Problem der heterogen katalysierten Reaktivdestillation besteht in der Modellierung, da durch das komplexe Zusammenspiel von Stofftransport, chemischer Reaktion, hydraulischen Eigenschaften und Thermodynamik (Stoffdaten) eine Simulation von Kolonnen sehr aufwendig ist.
- Bei der Verwendung von Kunstharzen als Katalysator ist Vorsicht bei der Betriebstemperatur geboten ($<130^{\circ}\text{C}$). [2]

1.4 Aufgabenstellung

Im **Literaturteil** dieser Diplomarbeit sollen die mathematischen Grundlagen verschiedener Destillationsverfahren und jeweils eine thermodynamische Zustandsgleichung für die Gasphase bzw. Flüssigphase (Soave-Redlich-Kwong- bzw. NRTL-Gleichung) erörtert werden. Des Weiteren sollen numerische Lösungsmethoden beschrieben werden.

Im **praktischen Teil** dieser Diplomarbeit soll ein Berechnungsmodul für binäre Gemische erstellt werden. Das nicht ideale Verhalten in der Flüssigphase ist zu berücksichtigen. Weiters soll die Anzahl der Stufen einer Rektifikationskolonne mit dem zugehörigen Gleichgewicht und der Temperatur ermittelt werden. Die Werte sind in ein Textfile zu schreiben.

2. Mathematische Grundlagen:

2.1 Gleichgewicht

Physikalische Grundlage für die Trennung durch Destillation ist, dass Dampf und Flüssigkeit bei Phasengleichgewicht eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen. Das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht bestimmt maßgebend den Trennaufwand. Für ideale Flüssigkeitsgemische gelten das Gesetz von Raoult

$$p_i = x_i \cdot p_i^s \quad (2.1)$$

und das Gesetz von Dalton

$$p_i = y_i \cdot p_{ges} \quad (2.2)$$

Daraus ergibt sich das Gesetz von Raoult-Dalton:

$$y_i = x_i \cdot \frac{p_i^s}{p_{ges}} \quad (2.3)$$

y_i bzw. x_i Molanteil der Komponente i in der dampfförmigen bzw. flüssigen Phase, p_i^s Dampfdruck der reinen Komponente i , p_{ges} Gesamtdruck.

Die Abweichungen vom idealen Verhalten für Flüssigkeitsgemische werden in der flüssigen Phase durch den Aktivitätskoeffizienten γ_i und in der dampfförmigen Phase durch den Fugazitätskoeffizienten φ_i berücksichtigt.

$$y_i = \frac{\gamma_i \cdot x_i \cdot p_i^s}{\varphi_i \cdot p_{ges}} \quad (2.4)$$

Für den Siedepunkt eines Flüssigkeitsgemisches gilt:

$$\sum_{i=1}^z y_i = 1 \quad (2.5)$$

Analog gilt für den Taupunkt eines Gemisches:

$$\sum_{i=1}^z x_i = 1 \quad (2.6)$$

Die Gleichgewichtsbeziehungen für die Destillation sind durch das Raoult'sche und Dalton'sche Gesetz gegeben, wobei üblicherweise die Dampfphase ideal und die Flüssigphase real berechnet wird.

Wenn das zu trennende Flüssigkeitsgemisch einen azeotropen Punkt besitzt, so ist eine Trennung mit der herkömmlichen Destillation nur bis in die Nähe des azeotropen Punktes möglich. Durch spezielle Destillationsprozesse, die hauptsächlich mit einem geeigneten Zusatzstoff arbeiten, ist auch die Trennung solcher Gemische möglich.

2.2 T-x,y-Diagramm (Siedediagramm)

Darstellung des Gleichgewichtes im T-x-Diagramm (Siedediagramm) für ein binäres System: Bei einem binären System ist $x_2 = 1 - x_1$, woraus aus dem Raoult'schen Gesetz die Siedelinie abgeleitet werden kann:

$$x_1 = \frac{P_{ges} - p_2^s \cdot \gamma_2}{p_1^s \cdot \gamma_1 - p_2^s \cdot \gamma_2} \quad (2.7)$$

bzw. für eine ideale Mischung ($\gamma_i = 1$)

$$x_1 = \frac{P_{ges} - p_2^s}{p_1^s - p_2^s} \quad (2.8)$$

Kombination des Raoult'schen mit dem Dalton'schen Gesetz ergibt die Taulinie:

$$y_1 = \frac{P_{ges} - p_2^s \cdot \gamma_2}{p_1^s \cdot \gamma_1 - p_2^s \cdot \gamma_2} \cdot \frac{p_1^s \cdot \gamma_1}{P_{ges}} \quad \text{bzw.} \quad y_1 = \frac{P_{ges} - p_2^s}{p_1^s - p_2^s} \cdot \frac{p_1^s}{P_{ges}} \quad (2.9)$$

Beim realen Fall ist zu beachten, dass die Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung abhängig sind, weshalb Gleichung (2.7) iterativ ausgewertet werden muß.

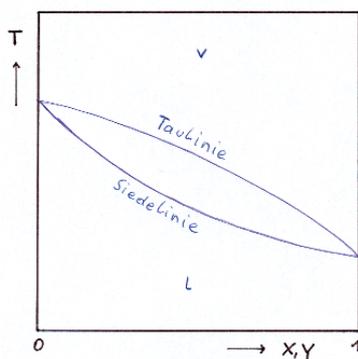


Abbildung 2.1: T-x,y-Diagramm

2.3 *x-y-Diagramm (Zusammensetzungsdiagramm)*

Definition der relativen Flüchtigkeit

Allgemein ist die Selektivität bei den thermischen Trennverfahren definiert als Verhältnis der Verteilungskoeffizienten, wobei die Verteilungskoeffizienten wiederum definiert sind als Verhältnis der Komponenten zwischen den Phasen.

$$K_i = \frac{\text{Komponente } i \text{ in Phase 1}}{\text{Komponente } i \text{ in Phase 2}} \quad (2.10)$$

$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2.11)$$

Die Selektivität wird bei der Destillation relative Flüchtigkeit α genannt und ist somit für ein binäres System gegeben durch

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_1 \cdot x_2}{x_1 \cdot y_2} = \frac{p_1^s \cdot \gamma_1}{p_2^s \cdot \gamma_2} \quad (2.12)$$

Daraus kann die Gleichgewichtslinie folgendermaßen abgeleitet werden:

$$y_1 = x_1 \cdot \frac{p_1^s \cdot \gamma_1}{P_{ges}} \quad (2.13)$$

$$(1 - y_1) = (1 - x_1) \cdot \frac{p_2^s \cdot \gamma_2}{P_{ges}} \quad (2.14)$$

$$\frac{y_1}{1 - y_1} = \frac{p_1^s \cdot \gamma_1}{p_2^s \cdot \gamma_2} \cdot \frac{x_1}{1 - x_1} \quad (2.15)$$

Mit der Definition von α folgt daraus

$$y_1 = \frac{\alpha \cdot x_1}{1 + (\alpha - 1) \cdot x_1} \quad (2.16)$$

Bei einem Azeotrop wird $\alpha = 1$; es ist keine Selektivität gegeben und damit auch keine Trennung möglich. Aus Gleichung (2.12) ist zu ersehen, dass dies besonders bei sehr ähnlichen Stoffen mit ähnlichen Dampfdrücken der Fall ist, da dann die Aktivitätskoeffizienten nur gering voneinander abzuweichen brauchen, um $\alpha = 1$ werden zu lassen.

Multikomponentenazeotrope können leicht aus den binären relativen Flüchtigkeiten berechnet werden; dafür gilt:

$$\sum_i (\alpha_i - 1) = 0 \tag{2.17}$$

wobei der Index i alle möglichen binären Systeme bezeichnet.

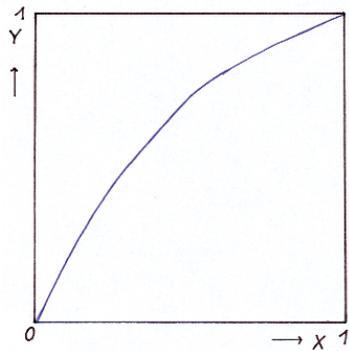


Abbildung 2.2: x-y-Diagramm

2.4 P-x,y-Diagramm (Druckdiagramm)

Im Druckdiagramm ergibt sich die Siedelinie als arithmetisches Mittel der Partialdrücke und die Taulinie als harmonisches Mittel:

Siedelinie:

$$P_{ges} = x_1 \cdot p_1^s \cdot \gamma_1 + x_2 \cdot p_2^s \cdot \gamma_2 \tag{2.18}$$

Taulinie:

$$\frac{1}{P_{ges}} = \frac{y_1}{p_1^s \cdot \gamma_1} + \frac{y_2}{p_2^s \cdot \gamma_2} \tag{2.19}$$

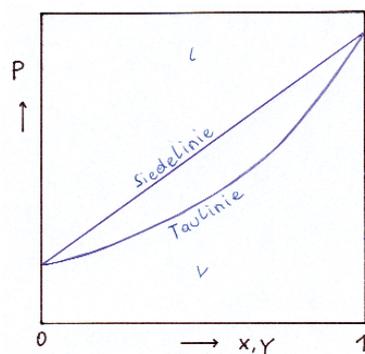


Abbildung 2.3: P-x,y-Diagramm

2.5 Einstufige Destillation (Flash)

2.5.1 Kontinuierlicher Betrieb

$$\text{Gesamtbilanz: } \dot{F} = \dot{V} + \dot{L} \quad (2.20)$$

$$\text{Komponentenbilanz: } \dot{F} * x_{i,F} = \dot{V} * y_i + \dot{L} * x_i \quad (2.21)$$

Bei gegebenem Verhältnis von Flüssigkeitsstrom zu Dampfstrom lässt sich für jedes x_i das entsprechende y_i berechnen:

$$y_i = x_{i,F} + \frac{\dot{L}}{\dot{V}} * (x_{i,F} - x_i) \quad (2.22)$$

Die Ermittlung der erforderlichen Verdampfermenge passiert auf der Wärmebilanz:

$$\dot{Q}_B + \dot{F} * h_{L,F} = \dot{V} * h_V + \dot{L} * h_L \quad (2.23)$$

Die Kühlleistung zur vollständigen Kondensation des anfallenden Dampfstromes errechnet sich wie folgt:

$$\dot{Q}_K = \dot{V} * \Delta H_{V,mix} \quad (2.24)$$

wobei die Verdampfungsenthalpie für die Temperatur und Zusammensetzung am Kopf gilt und näherungsweise berechnet wird mit:

$$\Delta H_{V,mix} = x_i * \Delta h_{V,i} + x_j * \Delta h_{V,j} \quad (2.25)$$

2.5.2 Diskontinuierlicher Betrieb

Bei diesem Verfahren wird das zu trennende Gemisch in einer Destillierblase verdampft und die entstehenden Dämpfe in einem Kondensator niedergeschlagen. Dabei wird vielfach, insbesondere bei der Blasendestillation von Vielstoffgemischen, von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, das Destillat in verschiedenen Fraktionen aufzufangen.

Nachdem sich bei der diskontinuierlichen Destillation die Mengen und Konzentrationen mit der Zeit ändern, reichert sich folglich die Flüssigkeit mit der schwererflüchtigen Komponente an. Der sich aus der differentiellen Destillation ergebende Dampf steht trotzdem zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit, aus der er entsteht.

Zu Beginn der Destillation sei der Blaseninhalt E und die Konzentration der leichterflüchtigen Komponente $x_{i,F}$. In einem differentiellen Zeitabschnitt verdampft die Menge dF mit der Gleichgewichtskonzentration $y_{i,F}$.

Die Stoffbilanz für diesen Vorgang ergibt:

$$F * x_{i,F} = (F - dF) * (x_{i,F} - dx_i) + y_i^* * dF \tag{2.26}$$

Unter Vernachlässigung der Größe zweiter Ordnung $dF * dx_i$ und anschließender Integration von den Einsatzbedingungen bis zum Endwert B bzw. $x_{i,B}$ folgt daraus die Rayleigh-Gleichung:

$$\ln \frac{F}{B} = \int_{x_{i,B}}^{x_{i,F}} \frac{dx_i}{y_i^* - x_i} \tag{2.27}$$

Die gesamte Destillatmenge D und deren mittlere Konzentration $x_{i,D}$ kann wieder durch eine Gesamtbilanz und Komponentenbilanz erhalten werden.

Gesamtbilanz: $D = F - B$ (2.28)

Komponentenbilanz: $D * x_{i,D} = F * x_{i,F} - B * x_{i,B}$ (2.29)

2.6 Rektifikation binärer Gemische

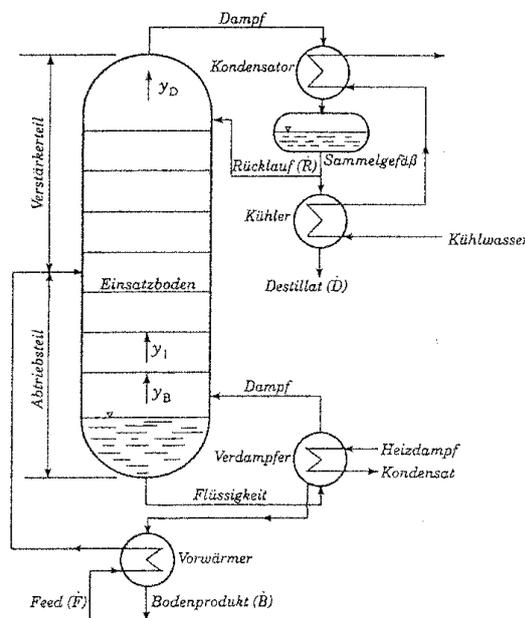


Abbildung 2.4: Schema einer Bodenkolonne

Abbildung 2.4 zeigt ein Schema einer typischen Rektifikation, ausgeführt als Bodenkolonne. Die zylindrische Kolonne ist in zwei Bereiche unterteilt und beinhaltet eine Reihe von Böden, durch die der Dampf aufsteigt. Der flüssige Rücklauf fließt horizontal über jeden Boden und

über ein Wehr auf den darunterliegenden Boden. Der vom obersten Boden aufsteigende Dampf wird in einem Wärmeaustauscher kondensiert und als Flüssigkeit in einem Sammelgefäß aufgefangen, von wo ein Teil als Destillat ausgeschleust, der Rest als Rücklauf dem obersten Boden wieder aufgegeben wird.

Im untersten Teil der Kolonne (Sumpf) wird die Flüssigkeit verdampft. Eine gängige Ausführung ist jene mit einem externen Reboiler, aus dem ein Teil der aufzuheizenden Bodenflüssigkeit als Bodenprodukt abgeführt wird und in einem darauffolgenden Bodenproduktkühler zum Vorwärmen des Zulaufstromes dient. Der im Reboiler erzeugte Dampf wird der Kolonne im Sumpf wieder zugeführt.

Der Zulaufstrom kann auf beliebigem Boden aufgegeben werden, zweckmäßigerweise aber auf jenem, wo ähnliche Temperatur und Zusammensetzung erwartet wird. Der Kolonnenteil oberhalb des Zulaufes wird Verstärkerteil genannt und unterhalb des Zulaufes Abtriebsteil. Im Unterschied zur einstufigen Destillation ist Dampf und Flüssigkeit auf einem Boden üblicherweise nicht im Gleichgewicht. Nur im idealen Fall (Wirkungsgrad 100%) stellt ein Boden auch eine theoretische Stufe dar.

Weisen die zu trennenden Komponenten gleiche molare Verdampfungswärmen auf (und gleiche Temperaturabhängigkeit), so wird für jedes Molekül verdampfender Flüssigkeit ein Molekül aus der Dampfphase kondensieren. Dadurch ändern sich Dampf- und Flüssigkeitsstrom nicht, was die Grundlage für die im folgenden dargestellte näherungsweise Berechnung der theoretischen Stufenzahl darstellt. Die Wärmebilanz braucht in diesem Fall nur zur Berechnung der Verdampfer- bzw. Kondensatorleistung berücksichtigt zu werden, nicht aber zur Berechnung der Zusammensetzungsänderung. Bei unterschiedlichen Verdampfungswärmen ändern sich Dampf- und Flüssigkeitsstrom und die Wärmebilanz muß berücksichtigt werden .

2.6.1 Berechnung der Bilanzgeraden:

Da Rektifikationskolonnen in Verstärkungs- und Abtriebssäule geteilt sind, müssen auch entsprechend zwei Bilanzgeraden aufgestellt werden, welche man aus Bilanzen um geeignete Bilanzgebiete erhält.

Gleichung der Verstärkergeraden:

$$\text{Gesamtbilanz:} \quad \dot{V} = \dot{D} + \dot{L} \quad (2.30)$$

$$\text{Komponentenbilanz:} \quad \dot{V}^* y = \dot{D}^* x_D + \dot{L}^* x \quad (2.31)$$

Kombination mit der Bilanz um den Kondensator ergibt mit $\dot{L} = \dot{R}$:

$$\dot{D}^* y + \dot{R}^* y = \dot{D}^* x_D + \dot{R}^* x \quad (2.32)$$

Mit der Definition des Rücklaufverhältnisses $r = \frac{\dot{R}}{\dot{D}}$ erhält man daraus die Gleichung für die

Betriebslinie der Verstärkersäule:

$$y = \frac{r}{r+1} * x + \frac{1}{r+1} * x_D \quad (2.33)$$

Für die Berechnung der Abtriebsgeraden ist der thermische Zustand des Zulaufes F zu beachten. Wird F beispielsweise als Sattedampf aufgegeben, dann bleibt der Flüssigkeitsstrom über die ganze Kolonne konstant, während sich der Dampfstrom der Abtriebssäule sich aus der Differenz des Dampfstromes der Verstärkersäule und des Einsatzes ergibt. Wird hingegen F als siedende Flüssigkeit aufgegeben, bleibt \dot{V} über die gesamte Kolonne konstant und der Flüssigkeitsstrom der Abtriebssäule ergibt sich aus Flüssigkeitsstrom der Verstärkersäule plus dem Einsatzstrom. Aus

$$\dot{L}_{AS} = \dot{V} + \dot{B} \quad (2.34)$$

$$\dot{L}_{AS} * x = \dot{V} * y + \dot{B} * x_B \quad (2.35)$$

ergibt sich mit $\dot{L}_{AS} = \dot{L}_{VS} + \dot{F} = \dot{R} + \dot{F}$ und der Gesamtbilanz über die ganze Kolonne

$$\dot{B} = \dot{F} - \dot{D} \quad (2.36)$$

$$\left(\dot{R} + \dot{F} \right) * x = \left(\dot{D} + \dot{R} \right) * y + \left(\dot{F} - \dot{D} \right) * x_B \quad (2.37)$$

Durch Definition des Rücklaufverhältnisses r folgt die **Gleichung der Abtriebssäule** für siedenden Einsatz:

$$y = \frac{r + \frac{\dot{F}}{\dot{D}}}{r + 1} * x - \frac{\frac{\dot{F}}{\dot{D}} - 1}{r + 1} * x_B \quad (2.38)$$

Für die **Schnittpunktgerade** gilt folgende Formulierung:

$$y(x) = \frac{q}{q-1} * x - \frac{1}{q-1} * x_F \quad (2.39)$$

mit der Definition des kalorischen Faktors q gemäß:

$$q \equiv (\dot{L}' - \dot{L}) / \dot{F} \tag{2.40}$$

wobei \dot{L}' als der molare Flüssigkeitsstrom bezogen auf die Abtriebskolonne definiert ist.

Der Schnittpunkt zwischen der Verstärkungsgeraden und der Schnittpunktgeraden lässt sich wie folgt berechnen:

$$x_q = \frac{\frac{x_D}{r+1} - \frac{x_F}{q-1}}{\frac{r}{r+1} - \frac{q}{q-1}} \tag{2.41}$$

und

$$y_q = \frac{r \cdot x_D - \frac{r \cdot x_F}{(r+1) \cdot (q-1)}}{\frac{r}{r+1} - \frac{q}{q-1}} + \frac{x_D}{r+1} \tag{2.42}$$

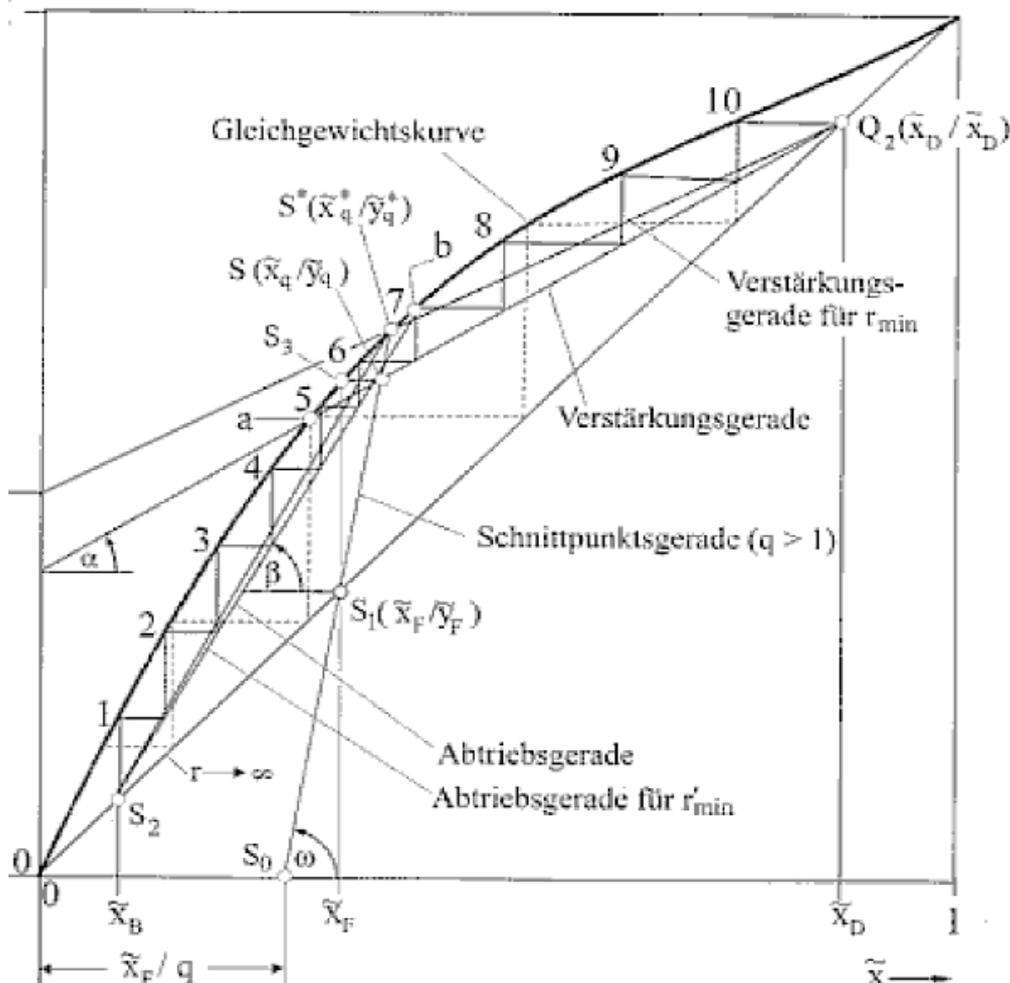


Abbildung 2.5: Verstärkungs-, Abtriebs- und Schnittpunktgeraden einer kontinuierlichen Rektifikation

2.6.2 Einfluss des thermischen Zustandes des Einsatzes:

Die thermischen Bedingungen des Einsatzes beeinflussen wesentlich die internen Dampf- und Flüssigkeitsmengen in einer Kolonne, welche durch den kalorischen Faktor q beschrieben werden.

Der Einsatz kann zugeführt werden als:

- siedende Flüssigkeit $q=1$
- unterkühlte Flüssigkeit $q>1$
- teils flüssiges, teils dampfförmiges Fluid $0<q<1$
- trocken gesättigter Dampf $q=0$
- Überhitzter Dampf $q<0$

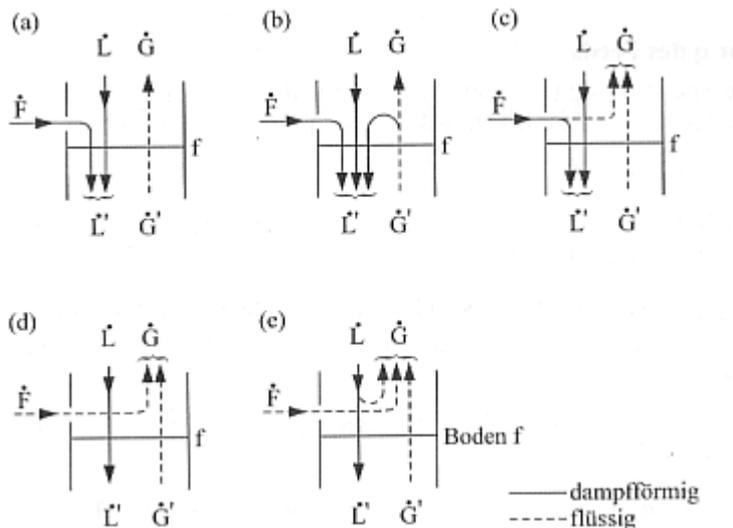


Abbildung 2.6: Darstellung der qualitativen Änderung der Stoffströme in Abhängigkeit von q .

(a) $q=1$, (b) $q>1$, (c) $0<q<1$, (d) $q=0$, (e) $q<0$

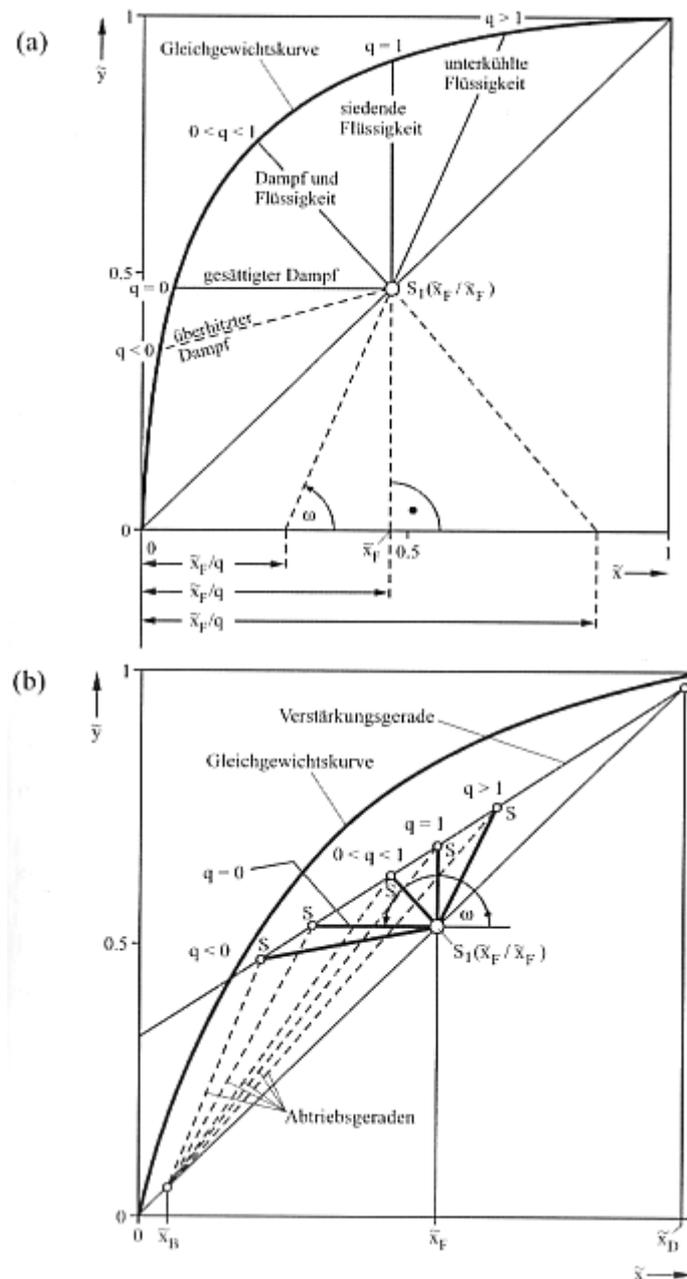


Abbildung 2.7: Lage der Schnittpunktgeraden nach Gleichung (2.39):
 (a) Diagramm mit Gleichgewichtskurve und Schnittpunktgeraden,
 (b) McCabe-Thiele-Diagramm mit Gleichgewichtskurve und Verstärkungsgerade sowie fünf Abtriebsgeraden

Man versucht nun eine Größe zu definieren, die den thermischen Zustand des Einsatzes charakterisiert. Ausgangspunkt dazu bilden die Stoff- und Wärmebilanzen des Einsatzbodens.

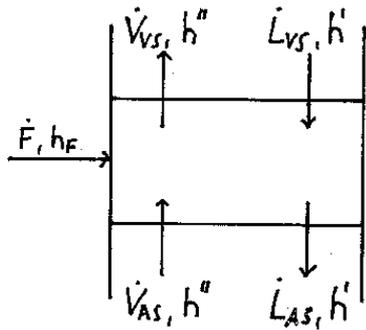


Abbildung 2.8: Bilanz einer Stufe

$$\text{Gesamtbilanz: } \dot{F} + \dot{V}_{AS} + \dot{L}_{VS} = \dot{V}_{VS} + \dot{L}_{AS} \quad (2.43)$$

bzw.

$$\dot{V}_{VS} - \dot{V}_{AS} = \dot{F} + \dot{L}_{VS} - \dot{L}_{AS} \quad (2.44)$$

$$\text{Wärmebilanz: } \dot{F} \cdot h_F + \dot{V}_{AS} \cdot h'' + \dot{L}_{VS} \cdot h' = \dot{V}_{VS} \cdot h'' + \dot{L}_{AS} \cdot h' \quad (2.45)$$

bzw.

$$\dot{F} \cdot h_F + h' \cdot (\dot{L}_{VS} - \dot{L}_{AS}) = h'' \cdot (\dot{V}_{VS} - \dot{V}_{AS}) \quad (2.46)$$

Kombination von Gesamt- und Wärmebilanz:

$$\dot{F} \cdot h_F + h' \cdot (\dot{L}_{VS} - \dot{L}_{AS}) = h'' \cdot \dot{F} + h'' \cdot (\dot{L}_{VS} - \dot{L}_{AS}) \quad (2.47)$$

$$\dot{F} \cdot (h_F - h'') = (h'' - h') \cdot (\dot{L}_{VS} - \dot{L}_{AS}) \quad (2.48)$$

Damit kann nun die Größe q definiert werden, die den thermischen Zustand des Einsatzes definiert:

$$\frac{\dot{L}_{AS} - \dot{L}_{VS}}{\dot{F}} = \frac{\dot{V}_{AS} - \dot{V}_{VS} + \dot{F}}{\dot{F}} = \frac{h'' - h_F}{h'' - h'} \equiv q \quad (2.49)$$

Aus dieser Definition ergeben sich folgende Werte für q :

$$\text{Unterkühlte Flüssigkeit: } h_F < h' \Rightarrow q > 1$$

$$\text{Flüssigkeit am Siedepunkt: } h_F = h' \Rightarrow q = 1$$

$$\text{Dampf-Flüssigkeitsgemisch: } h' < h_F < h'' \Rightarrow 0 < q < 1$$

$$\text{Gesättigter Dampf: } h_F = h'' \Rightarrow q = 0$$

$$\text{Überhitzter Dampf: } h_F > h'' \Rightarrow q < 0$$

Mit dieser Größe q lässt sich die Gleichung einer Geraden herleiten, die zum einen die Zustandspunkte aller thermischen Einsatzzustände und zum anderen mögliche Schnittpunkte der beiden Betriebsgeraden charakterisiert.

Diese Gleichung erhält man aus der Differenz der Komponentenbilanz von Abtriebsäule und Verstärkersäule:

$$\text{Gleichung AS: } \dot{V}_{AS} \cdot y = \dot{L}_{AS} \cdot x - \dot{B} \cdot x_B \quad (2.50)$$

$$\text{-Gleichung VS: } \dot{V}_{VS} \cdot y = \dot{L}_{VS} \cdot x + \dot{D} \cdot x_D \quad (2.51)$$

$$y \cdot (\dot{V}_{AS} - \dot{V}_{VS}) = x \cdot (\dot{L}_{AS} - \dot{L}_{VS}) - \dot{B} \cdot x_B - \dot{D} \cdot x_D \quad (2.52)$$

2.6.3 Optimales Rücklaufverhältnis

In der Praxis wird das optimale Rücklaufverhältnis nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten festgelegt.

Die Gesamtkosten K_{ges} setzen sich insbesondere aus den Investitionskosten K_I (hauptsächlich bedingt durch die Bauhöhe der Kolonne, d.h. Anzahl praktischer Trennstufen, sowie durch den Kolonnendurchmesser) einschließlich den Reparaturkosten und den Kapitalzinsen sowie aus den Betriebskosten K_B hauptsächlich bedingt durch den Energie- und Kühlwasserbedarf zusammen.

$$K_{\text{ges}} = K_I + K_B \quad (2.53)$$

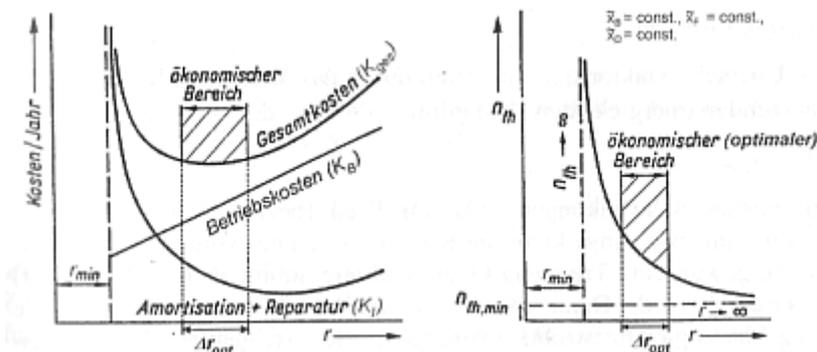


Abbildung 2.9: zur Ermittlung des optimalen Rücklaufverhältnisses Δr_{opt} durch Minimierung der Gesamtkosten K_{ges} einer Rektifikationskolonne [1]

Zu Abbildung 2.9 ergeben sich folgende Bemerkungen:

- Wenn r relativ klein ist, liegen geringe Betriebskosten vor, jedoch hohe Investitionskosten (Stufenanzahl groß)
- Wenn r ansteigt:
 - Nimmt n_{th} ab. Folglich fallen die Investitionskosten und die Trennwirkung der Kolonne nimmt zu, das heißt die Kolonne arbeitet bei größerem r effektiver,
 - steigt die Kolonnenbelastung, infolge zunehmender Dampf- und Rücklaufströme (bewirken steigende Betriebskosten)

- nehmen die Betriebskosten etwa linear zu, infolge des steigenden Leistungsbedarfs für den Verdampfer sowie des steigenden Kühlwasserbedarfs zur Abfuhr des Destillat-Wärmestroms
- je nach Trennaufgabe gilt allgemein $r_{\text{opt}} \approx (1,1 \dots 1,5) r_{\text{min}}$

2.6.4 Kolonne mit Seitenstrom

Manchmal ist es auf Grund der Verfahrensbedingungen notwendig (z.B. Rohödestillation), der Kolonne Seitenströme zu entnehmen. Diese Produktströme können entweder als Sattedampf oder als Flüssigkeit abgezogen und gegebenenfalls an einer anderen Stelle im abgekühlten oder erhitzten Zustand wieder aufgegeben werden, normalerweise werden sie aber einer nachgeschalteten Verfahrensstufe zur Weiterverarbeitung zugeführt.

Entscheidend für die Berechnung ist, dass der Abzug eines Seitenstromes das innere Rücklaufverhältnis stört und damit eine Veränderung der Steigung der jeweiligen Betriebsgeraden im Gleichgewichtsdiagramm mit sich bringt.

Die Ableitung der Gleichung des Seitenstromes erfolgt wieder über die Bilanzen und ist im folgenden mit einem flüssigen Seitenstrom für die Verstärkersäule gezeigt.

$$\text{Gesamtbilanz:} \quad \dot{V}_{SS} = \dot{L}_{SS} + \dot{D} + \dot{S} \quad (2.54)$$

$$\text{Komponentenbilanz:} \quad \dot{V}_{SS} \cdot y = \dot{L}_{SS} \cdot x + \dot{D} \cdot x_D + \dot{S} \cdot x_S \quad (2.55)$$

Mit $\dot{V}_{SS} = \dot{V}_{VS}$ und $\dot{L}_{SS} = \dot{L}_{VS} - \dot{S}$ folgt daraus die Gleichung des Seitenstromes:

$$y = \frac{\dot{L}_{VS} - \dot{S}}{\dot{V}_{VS}} \cdot x + \frac{\dot{D} \cdot x_D + \dot{S} \cdot x_S}{\dot{V}_{VS}} \quad (2.56)$$

2.7 Diskontinuierliche Rektifikation

Wenn kleine Gemischmengen zeitlich unregelmäßig und zusammensetzungsmäßig uneinheitlich anfallen, ist die diskontinuierliche Rektifikation angebracht. In diesen Fällen wird das gesamte Gemisch einem beheizten Behälter zugeführt und verdampft, wobei der aufsteigende Dampf eine Rektifikationskolonne passieren muss. Wie bei der kontinuierlichen Rektifikation hängt die Zusammensetzung des Kopfproduktes auch hier von der Anfangskonzentration, der Zahl der Böden und dem Rücklaufverhältnis ab.

Die diskontinuierliche Destillation wird in der Praxis in zwei Varianten durchgeführt:

1. Das Rücklaufverhältnis wird konstant gehalten. Die Zusammensetzung des Kopfproduktes variiert dann ebenso wie die Zusammensetzung des Blaseninhaltes mit der Zeit. Diese Variante wird bevorzugt bei der Zerlegung von Mehrstoffgemischen angewandt.
2. Die Zusammensetzung des Kopfproduktes wird konstant gehalten. Dies ist nur durch eine ständige Anpassung des Rücklaufverhältnisses möglich. Diese Variante wird bevorzugt bei der absatzweisen Zerlegung von Zweistoffgemischen benutzt.

2.7.1 Konstanter Rücklauf

Wenn das Rücklaufverhältnis konstant bleibt, muss sich bei der diskontinuierlichen Rektifikation die Zusammensetzung des Kopfproduktes ständig ändern. Es erfolgt eine Parallelverschiebung der Betriebsgeraden bei immer kleinerem x_D . Da auch die Stufenzahl konstant bleibt verschiebt sich auch die Konzentration in der Blase zu immer kleineren Anteilen an Leichterflüchtigem.

Die Änderung der Zusammensetzung für eine bestimmte Mengenänderung in der Blase bzw. die Mengenänderung bei gegebener Zusammensetzungsänderung wird ähnlich wie bei der diskontinuierlichen einstufigen Destillation über eine differentielle Bilanz berechnet:

$$F \cdot x_F = dF \cdot x_D + (F - dF) \cdot (x_F - dx_F) \quad (2.57)$$

Unter Vernachlässigung der Differentiale zweiter Ordnung folgt

$$\int_{F_1}^{F_2} \frac{dF}{F} = \int_{x_{F,1}}^{x_{F,2}} \frac{dx_F}{x_D - x_F} \quad (2.58)$$

Da x_D immer von x_F abhängt, erfolgt die Auswertung des Integrals der rechten Seite von Gleichung (2.58) am besten grafisch.

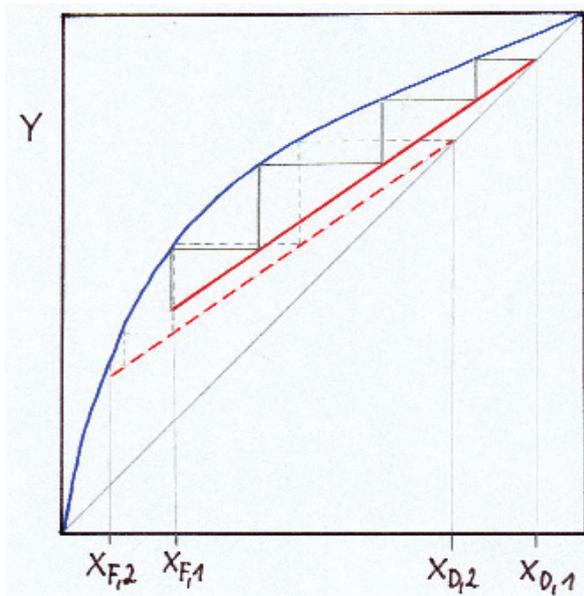


Abbildung 2.10: konstanter Rücklauf

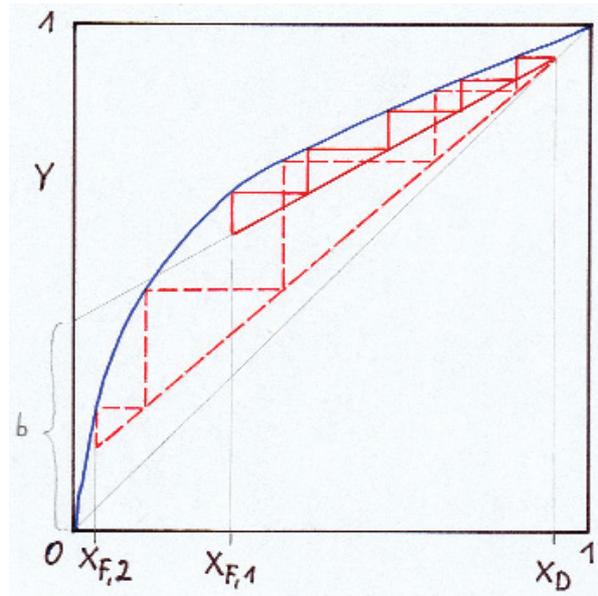


Abbildung 2.11: konstantes Kopfprodukt

2.7.2 Konstante Produktzusammensetzung

Das anfängliche Rücklaufverhältnis wird bei bekannter Stufenzahl der Kolonne durch probieren bestimmt; man variiert die Steigung der Betriebsgeraden so lange zwischen x_D und $x_{F,1}$, bis genau 5 Stufen eingezeichnet werden können. Das Rücklaufverhältnis kann aus dem Ordinatenabschnitt b bestimmt werden und ergibt sich aus

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{r}{r+1} = \frac{x_D - b}{x_D} \quad (2.59)$$

zu

$$r = \frac{x_D}{b} - 1 \quad (2.60)$$

Aus Abbildung 2.11 ist erkennbar, dass eine Anreicherung an schwerersiedender Komponente von $x_{F,1}$ zu $x_{F,2}$ im Sumpf erfolgt, wenn die Steigung der Betriebsgeraden stetig vergrößert wird.

Die Ermittlung der Destillat- und Bodenproduktmengen resultiert aus einer Stoffbilanz. Man nimmt an, dass die Destillation beendet ist, wenn nur mehr F_2 Mole mit der Konzentration $x_{F,2}$ im Verdampfer enthalten sind.

$$F_1 - F_2 = D \quad (2.61)$$

$$F_1 \cdot x_{F,1} - F_2 \cdot x_{F,2} = D \cdot x_D \quad (2.62)$$

$$D = \left[\frac{x_{F,1} - x_{F,2}}{x_D - x_{F,2}} \right] \cdot F_1 \quad (2.63)$$

2.8 Kontinuierliche Destillation von Mehrstoffgemischen

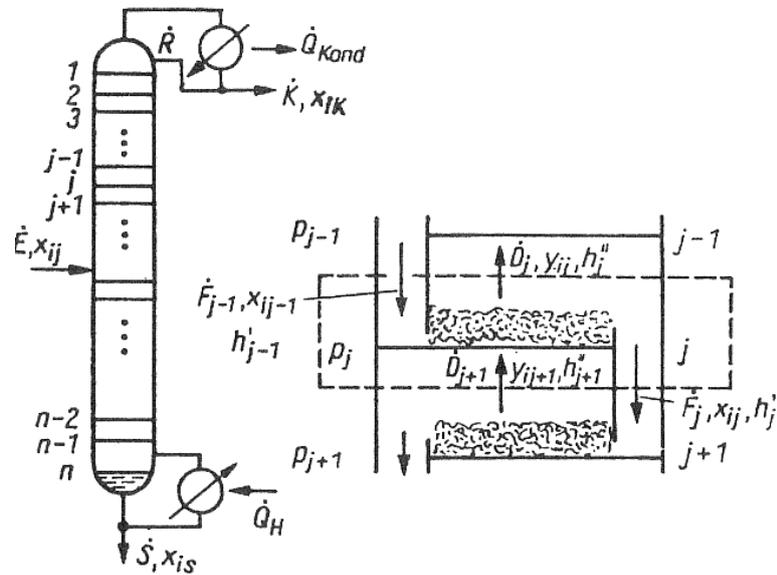


Abbildung 2.12: Schema einer kontinuierlichen Destillationskolonne

Aus den Bilanzen und Phasengleichgewichten können folgende Gleichungen aufgestellt werden:

Stoffbilanz für jede Komponente i auf jedem Boden j :

$$y_{ij+1} \dot{D}_{j+1} + x_{ij-1} \dot{F}_{j-1} = y_{ij} \dot{D}_j + x_{ij} \dot{F}_j \quad (2.64)$$

Phasengleichgewicht auf jedem Boden:

$$y_{ij}^* = \frac{y_{ij} \pi_{ij} x_{ij}}{\varphi_{ij}^* p} \quad \text{bzw.} \quad K_{ij} = \frac{y_{ij}^*}{x_{ij}} = \frac{\gamma_{ij} \pi_{ij}}{\varphi_{ij}^* p} \quad (2.65)$$

Enthalpiebilanzen auf jedem Boden unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten an die Umgebung:

$$h_{j+1}'' \dot{D}_{j+1} + h_{j-1}' \dot{F}_{j-1} = h_j'' \dot{D}_j + h_j' \dot{F}_j \quad (2.66)$$

stöchiometrische Gleichungen:

$$\sum_{i=1}^z y_{ij} = 1 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^z x_{ij} = 1 \quad (2.67)$$

weitere Bestimmungsgleichungen:

Für jeden Boden gilt, dass die Siede- und Tautemperatur auf jedem Boden in der Kolonne gleich groß sind:

$$T_{Fj} = T_{Dj} = T_j \quad (2.68)$$

Das Profil für die Gesamtdrücke auf jedem Boden in der Kolonne ergibt sich aus dem Druck p_K am Kopf und dem Druckverlust Δp_j auf jedem Boden.

$$p_k + \sum_1^j \Delta p_j = p_j \quad (2.69)$$

Die Drücke für jeden Boden werden bestimmt, indem der Druck am Kopf festgelegt und für jeden Boden der Druckverlust (oft für die Verstärkungs- und Abtriebskolonne jeweils gleicher Druckverlust) entsprechend den vorausgegangen fluiddynamischen Berechnungen vorgegeben wird.

Zur endgültigen Auslegung von Trennanlagen ist die exakte Bestimmung der Temperatur, des Druckes, der Stoffmengenströme von Dampf und Flüssigkeit, der Zusammensetzung und der Enthalpie der einzelnen Stoffströme für jede theoretische Trennstufe erforderlich. Hierfür werden die Stoffmengenbilanz, die Enthalpiebilanz und die Phasengleichgewichtsbeziehung gemäß den Gleichungen (2.64) bis (2.69) formuliert, wobei ein sehr großes, stark nicht lineares Gleichungssystem resultiert:

Es wird der einfachste Fall betrachtet:

- Kolonne mit einem Einlaufprodukt, dessen Zusammensetzung gegeben ist
- Vollständige Kondensation im Kondensator

$$y_{i1} = x_{iK} \quad (2.70)$$

und partielle Verdampfung im Sumpf

- Komponenten 1...i...z
- Theoretische Böden 1...j...n, wobei der Sumpf einen Boden darstellt

Die Zahl der Unbekannten ist dann:

- | | |
|---|------|
| 1. Konzentrationen auf jedem Boden x_{ij} und y_{ij} | 2nz |
| 2. Mengenströme auf jedem Boden \dot{D}_j und \dot{F}_j | 2nz |
| 3. Temperaturen auf jedem Boden T_{Fj} und T_{Dj} | 2n |
| 4. Drücke auf jedem Boden | n |
| 5. aus der Stoffbilanz für die gesamte Kolonne | 2z+2 |

Als Summe der Unbekannten ergibt sich: $2nz + 5n + 2z + 2$.

Aus den Bilanzen und Phasengleichgewichten ergeben sich:

1. Stoffbilanzen für jede Komponente auf jeden Boden (Gleichg.(2.64))	nz
2. Phasengleichgewicht auf jedem Boden (Gleichg.(2.65))	nz
3. Enthalpiebilanzen auf jedem Boden (Gleichg.(2.66))	n
4. Stöchiometrische Bedingungen (Gleichg.(2.67))	2n
5. weitere Bestimmungsgleichungen:	
Bestimmung der Temperatur auf jedem Boden (Gleichg.(2.68))	n
Profil für die Gesamtdrücke auf jedem Boden (Gleichg.(2.69))	n
Vollständige Kondensation	z
Stoffbilanz für gesamte Kolonne	z

Die Summe der zur Verfügung stehenden Gleichungen ist: $2nz + 5n + 2z$.

Hinweise zu den Unbekannten und Bestimmungsgleichungen:

- Die stöchiometrischen Gleichungen (2.67) dienen zur Bestimmung der Temperaturen auf jedem Boden (z.B. iterative Berechnung Siedepunkt) und zur Prüfung der Übereinstimmung der Stoffbilanzen, was besonders deutlich bei der geschlossenen Lösung des Gleichungssystem mit Matrizenmethode wird.
- Die Energiebilanzen für die gesamte Kolonne dienen zur Bestimmung von \dot{Q}_H und Q_{Kond} . Diese Größen sind nicht als Unbekannte aufgenommen worden.
- Das Rücklaufverhältnis ist vorzugeben, da keine Aufnahme in die Unbekannten erfolgte.

Aus dem Vergleich der Summe der Unbekannten und der Summe der zur Verfügung stehenden Gleichungen ergibt sich, dass zwei voneinander unabhängige Variablen vorzugeben sind; z.B.

- zwei Konzentrationen der Schlüsselkomponenten am Kopf und Sumpf bzw. zwei Mengenströme an Schlüsselkomponenten
- Gesamtzahl der theoretischen Böden und des Kopfmengenstroms

3. reale Zustände

3.1 Gasphase (Zustandsgleichungen)

Die erfolgreichsten Modifikationen der Van-der-Waals-Gleichung sind die, bei der die Konstante a mit weiteren Parametern als Temperaturfunktion $a(T)$ dargestellt wird. Unter diesen haben sich die Modifikationen von Soave (1972) und Peng-Robinson besonders bewährt. Im folgenden wird die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung näher erläutert: [3]

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} \quad \text{bzw.} \quad z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a(T)}{RT(V_m + b)} \quad (3.1)$$

Unter b versteht man das Covolumen, und es wird somit die abstoßende Wechselwirkung berücksichtigt, wobei über die Konstante a die anziehende Wechselwirkung beschrieben wird.

Dabei ist die Temperaturfunktion $a(T)$ durch folgende Gleichung gegeben

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (3.2)$$

wobei a_c eine Stoffkonstante ist, die aus den kritischen Daten berechnet wird und $\alpha(T)$ eine Temperaturfunktion, die durch Anpassung der Zustandsgleichung an experimentelle Dampfdruckdaten für verschiedene Stoffe bestimmt wurde. Sie ist gegeben durch die Gleichung

$$a(T) = (1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{1/2}))^2 \quad (3.3)$$

$T_r = \frac{T}{T_c}$ ist die reduzierte Temperatur und ω der von Pitzer et al. (1955) definierte

azentrische Faktor

$$\omega = -1,000 - \log(p_r^0)_{T_r=0,7} \quad (3.4)$$

Hierin ist $(p_r^0)_{T_r=0,7}$ der reduzierte Sättigungsdampfdruck $\frac{p^0}{p_c}$ bei der reduzierten

Temperatur $\frac{T}{T_c} = 0,7$. Der azentrische Faktor ist eine stoffspezifische Größe.

Für einfache Fluide, d. h. solche, deren Moleküle kugelsymmetrisch sind bezüglich der Geometrie und des Kraftfelds (wie z.B. die Edelgase), findet man $(p_r^0)_{T_r=0,7} = 0,1$. Für sie ist also $\omega = 0$. Für die meisten Fluide ist $\omega > 0$. Der azentrische Faktor ist tabelliert.

Man berechnet den Zusammenhang zwischen den Konstanten a_c und b und den kritischen Größen nach der gleichen Vorgehensweise wie bei der van-derWaals-Gleichung und der

Redlich-Kwong-Gleichung, indem man die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung auf den kritischen Punkt anwendet.

Man erhält:

$$a_c = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (3.5)$$

und

$$b = \frac{1}{3} (2^{1/3} - 1) \frac{RT_c}{p_c} = 0,08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (3.6)$$

Für den kritischen Kompressibilitätsfaktor erhält man den Wert

$$z_c = \frac{1}{3} = 0,333 \quad (3.7)$$

Die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung hat sich in der Praxis für leichte Kohlenwasserstoffe bewährt. Insbesondere bei der Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten hat sie breite Anwendung gefunden.

3.2 Flüssigphase (Aktivitätskoeffizientenmodelle)

Die gebräuchlichsten Modelle sind die Wilson-, NRTL- und UNIQUAC-Gleichung. Die Wilson-Gleichung hat den Nachteil, dass sie auf Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte beschränkt ist. Nachfolgend wird das NRTL-Modell näher betrachtet:

Renon und Prausnitz entwickelten die NRTL-Gleichung, deren Name das Akronym für Non-Random-Two-Liquid ist. [6]

Die freie Enthalpie eines Systems aus z Komponenten lässt sich als Summe dreier Terme schreiben:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i^0 + \sum_{i=1}^k n_i RT \cdot \ln x_i + \sum_{i=1}^k n_i RT \cdot \ln \gamma_i \quad (3.8)$$

Die beiden ersten Terme lassen sich unabhängig von jeder Modellgleichung für die Aktivitätskoeffizienten berechnen und werden zur idealen freien Enthalpie G_{id} zusammengefasst. Der dritte Term wird als freie Exzessenthalpie G^{ex} definiert. Exzessgrößen beschreiben die Abweichung von einem idealen Gemischzustand.

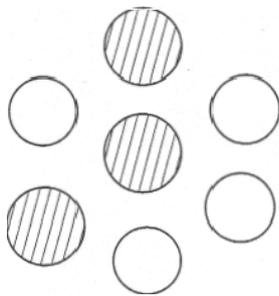
Es ist also

$$G = G^{id} + G^{ex} = \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial G^{id}}{\partial n_i} + \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} \quad (3.9)$$

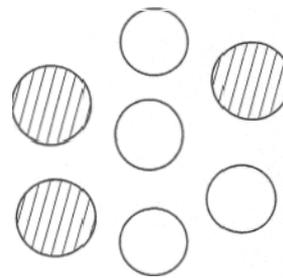
und

$$\frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} = RT \cdot \ln \gamma_i \quad (3.10)$$

Die NRTL-Gleichung beruht auf dem Modell der lokalen Zusammensetzung, d. h. sie berücksichtigt, dass sich die Zusammensetzung in der unmittelbaren Umgebung eines Zentralatoms von der Mischung unterscheiden kann. Abbildung 3.1 veranschaulicht die wesentlichen Züge dieser Theorie, die die Mischung als, aus zwei hypothetischen Modellflüssigkeiten bestehend, betrachtet: die eine hypothetische Flüssigkeit wird von Zellen gebildet, die als Zentralmoleküle Moleküle der Komponente 1 besitzen und die sowohl von Molekülen der Sorten 1 und 2 als nächsten Nachbarn umgeben sind; die andere hypothetische Flüssigkeit besteht aus Zellen, die als Zentralmoleküle Moleküle der Komponente 2 besitzen und die ebenfalls von Molekülen der Sorten 1 und 2 umgeben sind.



Hypothetische Flüssigkeit 1



Hypothetische Flüssigkeit 2

Abbildung 3.1: Die Mischung wird als aus zwei hypothetischen Modellflüssigkeiten bestehend betrachtet: die eine wird von Zellen gebildet, die als Zentralmoleküle Moleküle der Komponente 1 besitzen, die andere hypothetische Flüssigkeit besteht aus Zellen, die im Zentrum Moleküle der Komponente 2 enthalten.

Die Zentralatome wählen nicht unabhängig von der Natur der Moleküle ihre nächsten Nachbarn, sondern aufgrund der unterschiedlichen Paarwechselwirkungsenergien bevorzugen sie, sich vorwiegend mit Molekülen ihrer eigenen Art oder denen der Fremdkomponente zu umgeben. Daher kann der, der Wilson-Gleichung zugrunde gelegte Boltzmann-Ausdruck, der auf einer zufälligen Molekülverteilung beruht, nicht in seiner ursprünglichen Form herangezogen werden, sondern er wird um einen Parameter

erweitert, der die nicht zufällige Molekülverteilung berücksichtigt. Zusätzlich zu den bei der Wilson-Gleichung auftretenden Energieparametern kommt also ein weiterer Parameter hinzu, und die Gleichung enthält drei anpassbare binäre Parameter. Mit dieser Vorstellung wurde die freie Exzeßenthalpie der Mischung als Summe der Einzelbeiträge der beiden hypothetischen Flüssigkeiten zur freien Enthalpie, gewichtet mit den jeweiligen Molenbrüchen, berechnet. Die resultierenden Ausdrücke für die freie Exzeßenthalpie und die Aktivitätskoeffizienten sind unter dem Namen *NRTL-Gleichungen* bekannt.

$$G_m^{ex} = RT \sum_{i=1}^z \frac{x_i \sum_{j=1}^z \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^z G_{li} x_l} \quad (3.11)$$

Für binäre Systeme erhält man folgende Gleichungen für die molare freie Exzeßenthalpie:

[3]

$$\frac{G_m^{ex}}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{12} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (3.12)$$

und die Aktivitätskoeffizienten

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (3.13)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (3.14)$$

mit

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}, \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} = \frac{\Delta g_{21}}{RT} \quad (3.15)$$

und

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12}, \quad \ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21} \quad (3.16)$$

τ_{12} , τ_{21} und α_{12} sind die drei anpassbaren Parameter. Die Energieparameter g_{ij} für das Molekülpaar i - j entsprechen den Wilsonparametern λ_{ij} . α_{12} ist ein Maß für die Zufälligkeit der Molekülanordnung. $\alpha_{12} = 0$ beschreibt eine vollständig ungeordnete Mischung; für sie stimmt die lokale Zusammensetzung mit der Gesamtzusammensetzung der Mischung überein.

Die Vorzüge der NRTL-Gleichung liegen vor allem in der Beschreibung von stark nichtidealen Mischungen, für die die zweiparametrischen Gleichungen von Margules und van Laar ungeeignet sind, und von Mischungen mit Mischungslücke, auf die die Wilson-Gleichung nicht anwendbar ist. Für die Erweiterung der NRTL-Gleichung auf Systeme mit

mehr als zwei Komponenten ist, wie bei der Wilson-Gleichung, nur die Kenntnis der binären Parameter der binären Randsysteme nötig. Mit der NRTL-Gleichung lassen sich also Dampf-Flüssigkeits- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte stark nichtidealer Mehrkomponentensysteme bei geringen und mittleren Drücken berechnen.

$$y_i = \frac{\gamma_i \cdot x_i \cdot p_i^s}{\varphi_i \cdot p_{ges}} \quad (3.17)$$

4. Erweiterung für gas-flüssig- Austausch mit simultaner Reaktion in der Flüssigphase

4.1 Allgemeines Modell

Der Massenerhaltungssatz für Reaktivdestillationskolonnen mit Reaktion und Rückvermischung in der Flüssigphase und Stoffaustausch über eine Phasengrenze in die Dampfphase, in der keine Reaktion stattfindet, wird unter Verwendung fixer Koordinaten aufgestellt. Die Kontinuitätsgleichung nach Bird [2] für ein Multikomponenten-2-Phasensystem nimmt für jede Spezies folgendes Aussehen an:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i^L = -\nabla \cdot (\rho_i^L u^L + j_i^L) - r_i^L + n_i^{L-V} \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i^V = -\nabla \cdot (\rho_i^V u^V) - n_i^{L-V} \quad (4.2)$$

Diese Gleichungen können durch Dividieren mit dem Molekulargewicht in Konzentrationsterme umgewandelt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i^L = -\nabla \cdot (C_i^L u^L + J_i^L) - R_i^L + \bar{N}_i^{L-V} \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i^V = -\nabla \cdot (C_i^V u^V) - \bar{N}_i^{L-V} \quad (4.4)$$

wobei $C_i u$ die Konvektion, J_i die Diffusion, R_i^L die chemische Reaktion und \bar{N}_i^{L-V} den volumsbezogenen Stoffübergangstrom beschreibt.

Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit (Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i) wird auf das Flüssigkeitsvolumen bezogen. Der diffusive Fluss J_i kann durch unterschiedliche Ursachen hervorgerufen werden (Konzentrationsgradienten, effektive Dispersion).

Für den durch das 1.Ficksche Gesetz (Gleichungen (4.5) – (4.8)) beschreibbaren Stoffmengenstrom \dot{N}_i bzw. für die Diffusionsstromdichte \dot{j}_i der Komponenten i gilt empirisch, z.B. in x -Richtung:

$$\dot{N}_i = -D_{ij} A \frac{dc_i}{dx} \quad \text{oder} \quad (4.5)$$

$$\dot{j}_i = \frac{\dot{N}_i}{A} = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx} \quad \text{mit} \quad \frac{dc_i}{dx} < 0. \quad (4.6)$$

In vektorieller Schreibweise gilt im dreidimensionalen Fall:

$$\vec{j}_i = -D_{ij} \text{grad} c_i \quad \text{mit} \quad \text{grad} c_i < 0. \quad (4.7)$$

Häufig ist die Näherung $dc_i/dx = \text{const.}$ erfüllt, so dass aus Gleichung (4.6) folgt,

$$\dot{j}_i = -D_{ij} \frac{c_{i,2} - c_{i,1}}{x_2 - x_1} = D_{ij} \frac{c_{i,1} - c_{i,2}}{x_2 - x_1} = D_{ij} \frac{\Delta c_i}{\Delta x} \quad (4.8)$$

wobei dc_i/dx das Konzentrationsgefälle und A die Diffusionsaustauschfläche darstellt.

Nach der IUPAC-Richtlinie ist die Reaktionsgeschwindigkeit die durch Reaktion bedingte Änderung, der auf den stöchiometrischen Koeffizienten bezogenen Molzahländerung mit der Zeit. In vielen Fällen ist es aber zweckmäßig, die Reaktionsgeschwindigkeit auf bestimmte, das Reaktionssystem charakterisierende Größen zu beziehen.

Es ergeben sich folgende Definitionen für die Reaktionsgeschwindigkeit:

a. homogene Systeme:

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{V dt} \left(\frac{\text{Mole}}{\text{Volumen} * \text{Zeit}} \right) \quad (4.9)$$

$$r_m = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{m dt} \left(\frac{\text{Mole}}{\text{Reaktionsmischungsmasse} * \text{Zeit}} \right) \quad (4.10)$$

b. heterogene Reaktionen:

-Gas/Feststoffreaktionen

$$r_s = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{A dt} \left(\frac{\text{Mole}}{\text{Fläche} * \text{Zeit}} \right) \quad (4.11)$$

$$r_m = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{m_s dt} \left(\frac{\text{Mole}}{\text{Masse des festen Reaktanden} * \text{Zeit}} \right) \quad (4.12)$$

-Katalytische Reaktionen

$$r_m = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{m_{Kat} dt} \left(\frac{\text{Mole}}{\text{Katalysatormasse} * \text{Zeit}} \right) \quad (4.13)$$

Für die Energiebilanz ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\varepsilon_L \frac{\partial T^L}{\partial t} + v^L \frac{\partial T^L}{\partial z} - K_a \frac{\partial^2 T^L}{\partial z^2} = - \frac{(\varepsilon_{Kat})}{C_t^L C_P^L} \bar{E}^{L-S} + \frac{\bar{E}^{L-V}}{C_t^L C_P^L} \quad (4.14)$$

$$\varepsilon_V \frac{\partial T^V}{\partial t} + v^V \frac{\partial T^V}{\partial z} = - \frac{\bar{E}^{L-V}}{C_t^V C_P^V} \quad (4.15)$$

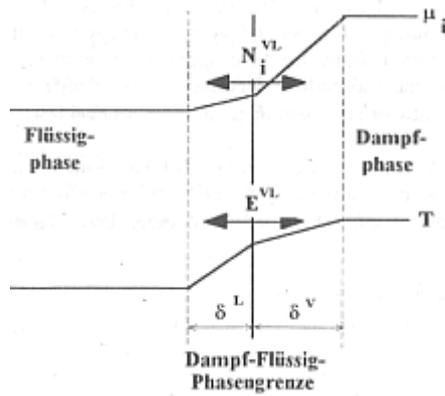


Abbildung 4.1: Betrachteter Bereich in einem Abschnitt einer Kolonne sowie Profile des chemischen Potentials und der Temperatur zwischen den beteiligten Phasen. [4]

4.2 Spezielles Modell – stationär, ideale Trennstufe

Für die Lösung der essentiellen Gleichungen einer Reaktivdestillation (4.3), (4.4), (4.14) und (4.15) werden folgende Vereinfachungen getroffen:

- Die gesamte Kolonne wird in **stationärem** Zustand betrachtet
- Die **radiale und axiale Dispersion** sowohl für Energie- als auch Massenstrom wird **vernachlässigt**
- Die **Reaktion** findet nur an der **äußeren Katalysatoroberfläche** statt
- Anstelle der Konzentrationen c_i [kmol m⁻³] werden die **Stoffströme als Bilanzvariablen** eingeführt: $L_i = A_{Kol} v^L c_i^L$ beziehungsweise $V_i = A_{Kol} v^V c_i^V$ [kmol s⁻¹]. Dabei entspricht v der über den Querschnitt gemittelten Geschwindigkeit und A_{Kol} dem Kolonnenquerschnitt.

Damit ergibt sich folgendes Gleichungssystem für die Stoffströme

$$\frac{\partial L_i}{\partial z} = a^{L-S} A_{Kol} R_{G,i}^L - a^{L-V} A_{Kol} \bar{N}_i^{L-V} \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial V_i}{\partial z} = a^{L-V} A_{Kol} \bar{N}_i^{L-V} \quad (4.17)$$

beziehungsweise für die Energieströme

$$\frac{\partial T^L}{\partial z} = \frac{a^{L-S} A_{Kol}}{v^L C_t^L C_P^L} \bar{E}^{L-S} - \frac{a^{L-V} A_{Kol}}{v^L C_t^L C_P^L} \bar{E}^{L-V} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial T^V}{\partial z} = \frac{a^{L-V} A_{Kol}}{v^V C_t^V C_P^V} \bar{E}^{L-V} \quad (4.19)$$

Das obige Gleichungssystem (4.16) – (4.19) lässt sich nun simultan lösen. Dafür bedarf es allerdings einer Matrizenmethode, welche im folgenden Kapitel beschrieben wird.

5. Numerische Lösungsmethoden

Als Ergebnis erhält man für jeden theoretischen Boden die Temperaturen, Konzentrationen und Mengenströme von Flüssigkeit und Dampf und damit die entsprechenden Profile für die Kolonne. Die numerischen Lösungsmethoden für das Gleichungssystem bei der Mehrstoffdestillation können in vier Gruppen gegliedert werden.

5.1 Berechnung von Boden zu Boden

Diese beinhaltet die schrittweise Lösung des Gleichungssystems durch die Berechnung von Boden zu Boden. Im allgemeinen werden für die zwei frei wählbaren Variablen die Schlüsselkomponenten im Kopf- und Sumpfprodukt vorgegeben. Die Nichtschlüsselkomponenten werden geschätzt und stellen Iterationsgrößen dar. Zweckmäßigerweise erfolgt dann die Durchrechnung von Boden zu Boden vom Sumpf bis zum Einlauf und vom Kopf bis zum Einlauf. Am Einlaufboden ist die Stoffbilanz mit den aus der Abtriebs- und Verstärkungskolonnen berechneten Stoffströmen und dem Einlaufmengenstrom ein Maßstab für die Richtigkeit der Iterationsgrößen. Mehrere Durchrechnungen der Kolonne sind zwangsläufig notwendig. Für die neue Vorgabe der Nichtschlüsselkomponenten als Iterationsgrößen gibt es faktisch keine geeigneten Kriterien, die eine Konvergenz nach einigen iterativen Durchrechnungen der Kolonne gewährleisten. Diese numerische Lösungsmethode stand im Vordergrund bei der Berechnung ohne Digitalrechner, wobei der numerische Rechenaufwand durch vereinfachende Voraussetzungen - konstante Stoffmengenströme in der Verstärkungs- und Abtriebskolonne und konstante relative Flüchtigkeiten - erheblich vermindert werden konnte. Im Prinzip ist diese Methode der Berechnung von Boden zu Boden mit den Gleichungen für die Bilanzen und Phasengleichgewichte von Lewis und Matheson [7] veröffentlicht worden, weshalb man auch von der Lewis-Matheson-Methode spricht. Wegen des großen numerischen Rechenaufwandes war die Mehrstoffdestillation eines der ersten Gebiete der Verfahrenstechnik, auf das Ende der fünfziger Jahre die damals verfügbaren Digitalrechner angewendet worden. Infolge des Fehlens geeigneter Konvergenzkriterien besitzt diese Lösungsmethode für Digitalrechner nur eine geringe Bedeutung.

5.2 Berechnung nach Thiele-Geddes

Die Kolonne wird nach Kurzmethoden berechnet und mit ihrer Bodenzahl einschließlich der Lage des Einlaufbodens vorgegeben. Für die Berechnung ist von einem bekannten Temperaturprofil der Kolonne auszugehen. Der prinzipielle Berechnungsablauf für jede neue Iteration gestaltet sich dann folgendermaßen. Es werden die aus der letzten Iteration ermittelten Flüssigkeitskonzentrationen benutzt oder besser die mit Hilfe eines Konvergenzkriteriums korrigierten Flüssigkeitskonzentrationen. Damit werden die Siedetemperaturen auf jedem Boden (Temperaturprofil) über das Phasengleichgewicht berechnet. Anschließend werden die neuen Mengenströme für Dampf und Flüssigkeit auf jedem Boden über die Enthalpiebilanzen bestimmt. Schließlich können über die Stoffbilanzen die neuen Flüssigkeitskonzentrationen auf jedem Boden ermittelt werden, die Ausgangspunkt für die nächste Iteration sind. Diese Berechnungsmethode hat mit dem Einsatz von Digitalrechnern in Verbindung mit dem sogenannten Θ -Konvergenzkriterium Bedeutung erlangt.

5.3 Matrizenmethode

Für die Lösung großer linearer Gleichungssysteme sind leistungsfähige Methoden mittels Matrizen bekannt. Zur Determinierung des Gleichungssystems ist wie unter Punkt 2 die Kolonne durch Berechnung nach Kurzmethoden vorzugeben. Infolge des großen numerischen Aufwandes setzt die gleichzeitige Lösung des großen Gleichungssystems durch Matrizen den Einsatz von Digitalrechnern voraus. Seit Ende der sechziger Jahre haben die Matrizenmethoden an Bedeutung gewonnen und sind Grundlage zahlreicher Rechenprogramme. Die Berücksichtigung des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen den Phasengleichgewichten, Konzentrationen und Mengenströmen erfordert eine gesonderte Berechnung, wodurch es zu Unterschieden in den Matrizenmethoden kommt.

5.4 Relaxationsmethode

Unter Relaxation versteht man physikalisch ganz allgemein die Rückkehr eines instationären Zustandes bzw. eines Nichtgleichgewichtszustandes, der durch äußere Einwirkungen erzeugt wurde, in den stationären Zustand bzw. Gleichgewichtszustand. Bei der Mehrstoffdestillation beinhaltet die Relaxationsmethode den Übergang von dem instationären Zustand in den stationären Zustand, wobei als charakteristische Größe der Flüssigkeitsinhalt (Flüssigkeits-Holdup) und der daraus abgeleitete Relaxationsfaktor eingeführt wird. Die Kolonne ist

vorzugeben. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt durch Matrizenmethoden analog Punkt 3.

Die ausführlichen Berechnungsmethoden zur Mehrstoffdestillation durch die Lösung des sehr großen nichtlinearen Gleichungssystems haben ein hohes Niveau erreicht. Die Genauigkeit der Ergebnisse bei der Berechnung von Mehrstoffdestillationskolonnen wird daher gegenwärtig weniger von den numerischen Lösungsmethoden begrenzt, sondern stärker von der Genauigkeit der Phasengleichgewichte, insbesondere bei stark nichtidealen Mehrstoffgemischen.

Bei den ausführlichen Berechnungsmethoden für die Mehrstoffdestillation dominieren diejenigen, bei denen die Kolonne nach Kurzmethoden vorgegeben wird. Die Berechnung der vorgegebenen Kolonne liefert die Temperatur-, Konzentrations- und Mengenstromprofile für Flüssigkeit und Dampf. Durch kritische Analyse ist zu entscheiden, ob die Trennung mit den berechneten Sumpf- und Kopfkonzentrationen bei der vorgegebenen theoretischen Bodenzahl, dem gewählten Rücklaufverhältnis und der Lage des Einlaufbodens bzw. von Seitenstromentnahmen der Aufgabenstellung unter Beachtung eines niedrigen Aufwandes entspricht.

6. Modellierung und Programmierung:

6.1 Modellbildung als Grundlage der Prozess-Simulation

Modellbildung und Simulation werden in der Verfahrenstechnik in vielfältiger Weise eingesetzt. Für die stationäre Auslegung neuer oder für die Verbesserung bestehender Anlagen verwendet man heute routinemäßig kommerziell verfügbare Programmsysteme, wie z.B. Aspen Plus, Chemcad III oder SimuSolv, mit denen sich sowohl stationäre als auch die rigorose Optimierung des Betriebspunktes durchführen lassen. Die Simulation des dynamischen Verhaltens wird meist nur in ausgesuchten Anwendungsfällen herangezogen, wie z.B. die Auslegung und Führung von Batchprozessen.

Allgemein gewinnen modellgestützte Techniken für Auslegung und Führung verfahrenstechnischer Prozesse und damit auch die Prozesssimulation als ein wesentliches Hilfsmittel immer mehr an Bedeutung. Die konsequente Nutzung von Simulationstechniken wird als entscheidender Beitrag zur Verbesserung eines Verfahrens in einem umfassenden Sinn und zur Wettbewerbsfähigkeit einer Produktion angesehen.

Grundlage einer jeden Prozesssimulation ist die Verfügbarkeit eines ausreichend genauen mathematischen Modells zur Beschreibung der wesentlichen Prozesseigenschaften. Solche Modelle sind jedoch häufig nicht vorhanden. Dies gilt in besonderem Fall der dynamischen, jedoch auch der stationären Simulation, wenn eine detaillierte Betrachtung einer Prozessstufe erwünscht ist. In diesen Fällen ist vor Beginn der Simulationsstufe ein mathematisches Prozessmodell zu entwickeln. Die heute gebräuchlichen Simulationssysteme, die alle ausreichende Hilfsmittel für die Implementierung eines Modells bereitstellen, bieten hierbei kaum Unterstützung.

Systementwicklung, eine Verallgemeinerung der Modellentwicklung, lässt sich selbst als ein Ablaufsystem ansehen, das einen am Systemeingang anliegenden Bedarf durch eine Folge von Operationen zielgerichtet in eine am Systemausgang zur Verfügung gestellte Lösung umsetzt.

Der Bedarf muss in eine präzise Problemstellung übergeführt werden (Problemdefinition).

Dazu sind die Anforderungen an die Lösung genau zu erfassen, im Hinblick auf ihre Erreichbarkeit zu bewerten und nach Prioritäten zu ordnen. Außerdem sind Entscheidungsmodelle zu entwickeln, welche Bewertungskriterien und Vorgehensweise bei der Auswahl einer Lösung aus mehreren Kandidaten unterstützen.

Umfangreiche Probleme werden zunächst in möglichst unabhängige Teilprobleme zerlegt (Dekomposition) und nacheinander gelöst. Die Gesamtlösung ergibt sich aus den Teillösungen durch Aggregation. Die Vorgehensweise ist nicht unproblematisch, da sich eine Zerlegung in Teilprobleme nicht immer ohne weiteres durchführen lässt. Wegen der unberücksichtigten Abhängigkeiten wird bei einer bestmöglichen Lösung der Teilprobleme nie eine optimale Gesamtlösung erreicht. Unter Umständen können auch fehlerhafte Gesamtlösungen auftreten.

Ein anderer Ansatz zur Reduktion der Komplexität eines Problems besteht darin, zunächst eine grobe Lösung zu konstruieren, welche die Problemstellung nur unvollständig befriedigt. Diese Lösung wird dann zusammen mit ausgewählten Teilzielen an einen weiteren Problemzyklus übergeben. Der Verfeinerungsprozess kann solange weitergeführt werden, bis man alle Ziele der Problemstellung erfüllt hat.

6.2 Programmierung

Aufgrund einer Menge von im Regelfall nicht exakt bekannter Größen (siehe Tabelle 6.1) wurde die Programmierung auf die Thermodynamik und Berechnung einer kontinuierlichen Destillationskolonne eingeschränkt.

Bezüglich Thermodynamik wird im ersten Schritt sowohl in der Flüssig- als auch in der Dampfphase ideales Verhalten angenommen. Im zweiten Schritt wird das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht für eine ideal angenommene Dampfphase und reale Flüssigphase ermittelt, wobei das NRTL-Modell Anwendung findet.

Für die Berechnung der Kolonne sind die Stufenanzahl, das Gleichgewicht und die Temperatur als Lösung relevant.

Tabelle 6.1: Liste von im Regelfall nicht exakt bekannter Größen:

Parameter	Symbol	Einheit
Spezifische flüssig-Dampf-Stoffaustauschfläche	a^{L-V}	m^2/m^3
Spezifische flüssig-fest-Stoffaustauschfläche	a^{L-S}	m^2/m^3
Aktivitätskoeffizienten	γ_i	-
Fugazitätskoeffizienten	φ_i	-
Stofftransportkoeffizienten	$\kappa_{ij}^L, \kappa_{ij}^V, \kappa_{ij}^{L-S}$	m/s
Reaktionskinetik	r_i	$kmol/(m^3s)$

Axialer Dispersionskoeffizient	D_a	m^2/s
Effektiver Wärmeleitkoeffizient	K_a	m^2/s

6.2.1 Programmbeschreibung

Das in Borland® Delphi6.0 erstellte Programm gliedert sich in folgende Abläufe:

- Einlesen der Daten aus dem Input-File (Textdatei). Beispielsweise für ein Gemisch Ethanol-Wasser siehe Input-File im Anhang. Die Beschreibung der einzugebenden Parameter befindet sich in der Datei.
- Berechnung der Flüssig-Dampf-Gleichgewichte für das im Input-File eingegebene Gemisch mit den zugehörigen Temperaturen. Zuerst werden beide Phasen ideal angenommen, danach wird das NRTL-Modell auf die Flüssigphase angewandt. Der kommentierte Programmteil ('unit Thermodynamics') ist im Anhang ersichtlich.
- Ermittlung der relevanten Werte für die Kolonne (Anzahl der Böden, Temperatur und Gleichgewicht in jeder Stufe). Dies geschieht ausgehend von den Zuständen im Sumpf der Kolonne bis zum Kopf. Die Berechnung erfolgt in der 'unit Calculate' unter 'function Col'.
- Schreiben der Daten in die entsprechenden Textdateien:
 - Ideal_Ideal: Temperatur und Gleichgewicht unter der Annahme idealer Zustände in der Dampf- beziehungsweise Flüssigphase.
 - Ideal_NRTL: Temperatur und Gleichgewicht unter der Annahme idealer Zustände in der Dampfphase und realer Zustände in der Flüssigphase (NRTL-Modell).
 - Kolonne: Nummer der Stufe, Temperatur und Gleichgewicht unter der Annahme idealer Zustände in der Dampfphase und realer Zustände in der Flüssigphase (NRTL-Modell) für jeden Boden.

Borland® Delphi6.0 ist ein Werkzeug zur Entwicklung von Software unter den Windows-Betriebssystemen von Microsoft. Einfache Texteditoren, Kommandozeilen-Compiler und – Debugger sowie Tools zur Gestaltung von Benuteroberflächen gehören dazu. Als Hardware wird mindestens ein Pentium mit 300MHz und 64MB RAM vorausgesetzt.

6.2.2 Auswertung berechneter Daten für einige Gemische

1.) Methanol-Wasser:

Dieses Gemisch wurde als Beispiel für eine annähernd ideale Mischung ausgewählt.

Für folgende Angaben wurde die Berechnung mit dem programmierten Modul durchgeführt:

Der Feedstrom beträgt 365,4 kmol/h mit einem Methanol-Molanteil von 0,24. Am Kopf der Kolonne sollte das Gemisch mindestens 99,4% Methanol enthalten und im Sumpf sollte der Methanolanteil maximal 1% betragen. Der Feedstrom wird siedend flüssig zugeführt.

Als Rücklaufverhältnis wird 1,15 angenommen.

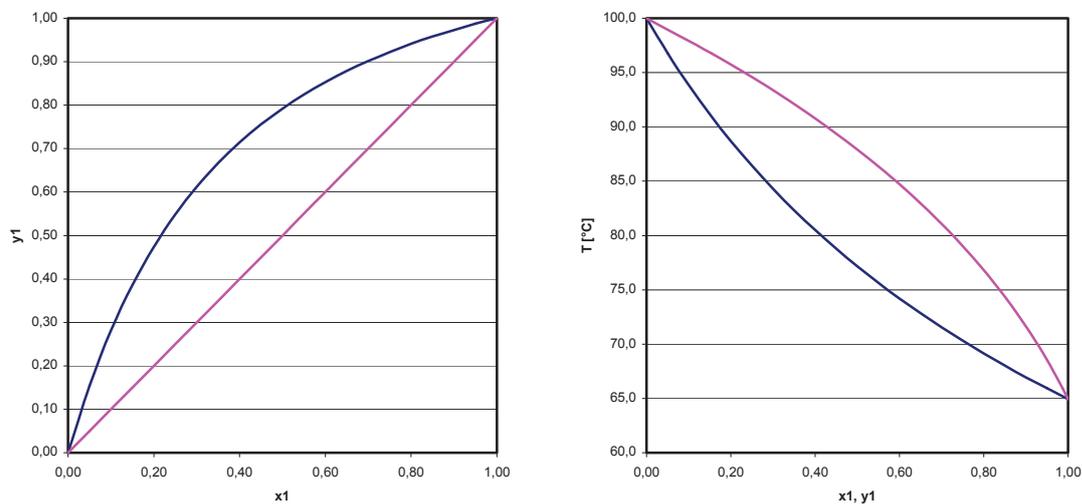


Abbildung 6.1: x-y-Diagramm und T-x-y-Diagramm für das Gemisch Methanol-Wasser unter Annahme idealer Bedingungen.

Abbildung 6.1 zeigt das berechnete x-y- bzw. T-x-y-Diagramm unter Annahme einer idealen Gasphase und einer idealen Flüssigphase.

In Abbildung 6.2 sind für das gleiche Gemisch die gleichen Diagramme dargestellt, diesmal jedoch unter Annahme realer Bedingungen für die Flüssigphase (das Gleichgewicht wird mit Hilfe des NRTL-Modells berechnet).

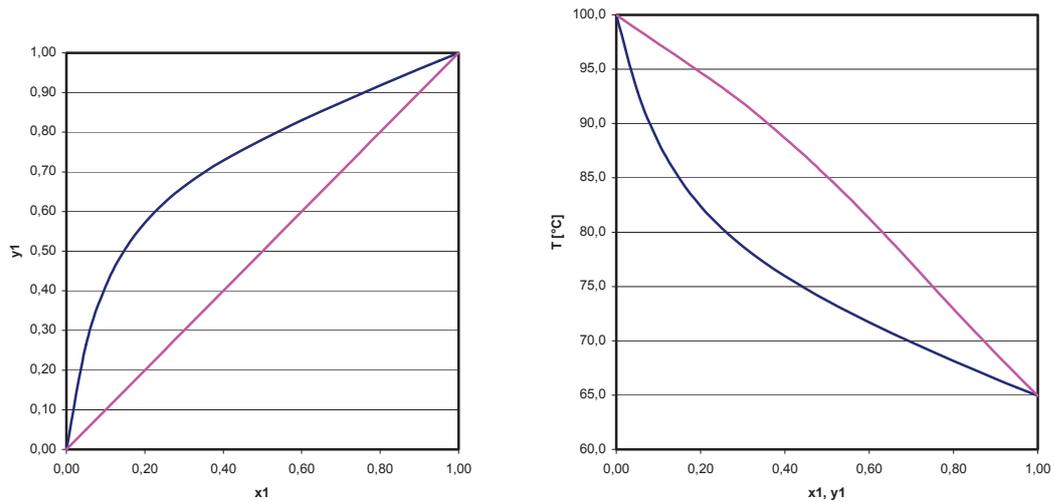


Abbildung 6.2: x-y-Diagramm und T-x-y-Diagramm für das Gemisch Methanol-Wasser unter Annahme idealer Gasphase und realer Flüssigphase (berechnet mittels NRTL-Modell).

Die Berechnung der Stufenanzahl erfolgt unter Annahme einer idealen Gasphase und unter Verwendung des NRTL-Modells für die Flüssigphase. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 bzw. in Abbildung 6.3 dargestellt.

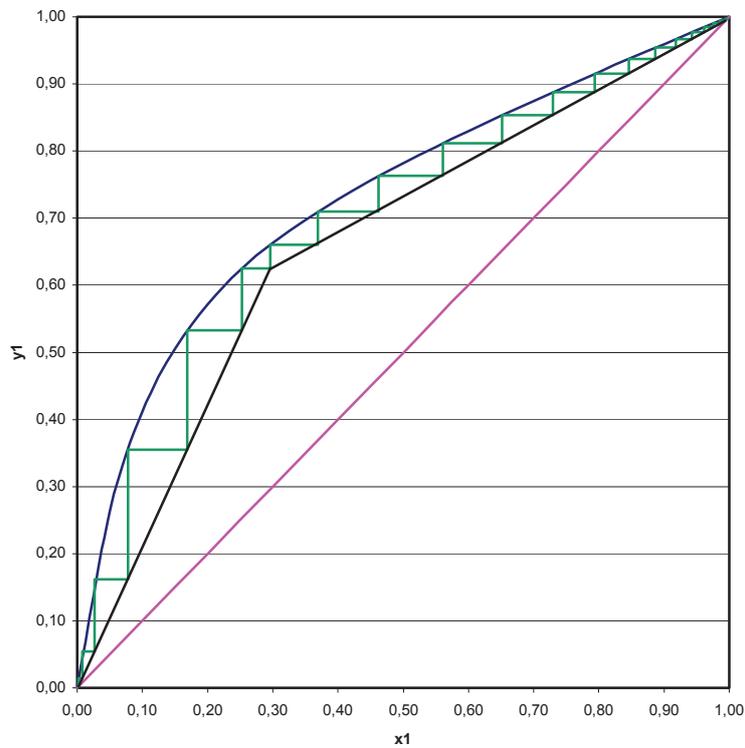


Abbildung 6.3: Stufenkonstruktion für das Gemisch Methanol-Wasser unter obigen Angaben

Tabelle 6.2: Werte der Kolonnenberechnung für das Gemisch Methanol-Wasser

Stufe	T[°C]	x1	y1
1	99,646	0,002	0,014
2	98,660	0,008	0,054
3	95,837	0,027	0,162
4	90,135	0,078	0,355
5	83,900	0,169	0,533
6	80,271	0,253	0,625
7	78,808	0,296	0,660
8	76,726	0,369	0,710
9	74,509	0,462	0,763
10	72,468	0,560	0,811
11	70,742	0,652	0,853
12	69,347	0,730	0,888
13	68,244	0,794	0,915
14	67,385	0,846	0,937
15	66,723	0,887	0,954
16	66,217	0,918	0,967
17	65,833	0,942	0,977
18	65,542	0,961	0,984
19	65,324	0,975	0,990
20	65,160	0,986	0,994
21	65,038	0,994	0,997

2.) Ethanol-Wasser:

Dieses Gemisch wurde als Beispiel für eine stark nicht ideale Mischung ausgewählt. Für folgende Angaben wurde die Berechnung mit dem programmierten Modul durchgeführt:

Der Feedstrom beträgt 365,4 kmol/h mit einem Ethanol-Molanteil von 0,24. Am Kopf der Kolonne sollte das Gemisch mindestens 70% Ethanol enthalten und im Sumpf sollte der Ethanolanteil maximal 1% betragen. Der Feedstrom wird siedend flüssig zugeführt. Als Rücklaufverhältnis wird 0,94 angenommen.

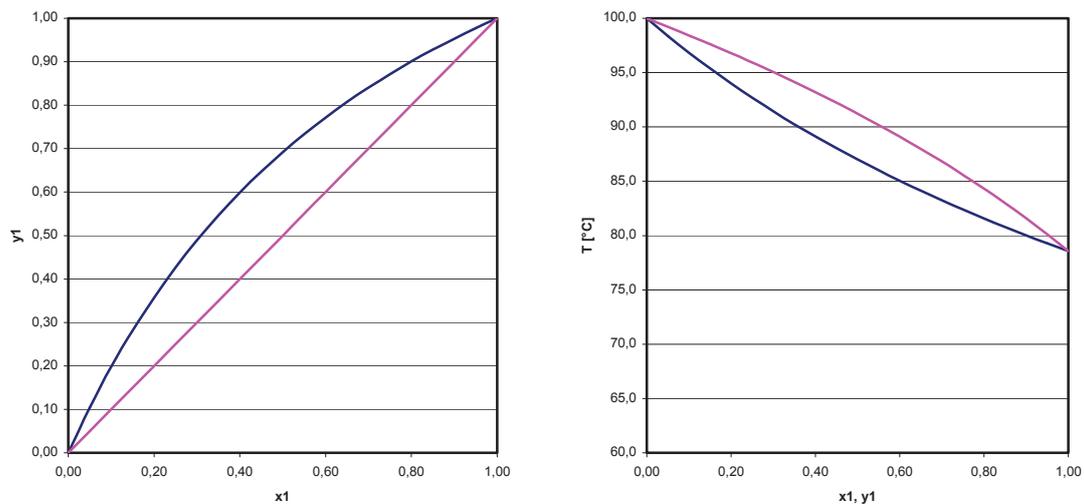


Abbildung 6.4: x-y-Diagramm und T-x-y-Diagramm für das Gemisch Ethanol-Wasser unter Annahme idealer Bedingungen.

Abbildung 6.4 zeigt das berechnete x-y- bzw. T-x-y-Diagramm unter Annahme einer idealen Gasphase und einer idealen Flüssigphase.

Abbildung 6.5 zeigt wieder das berechnete x-y- bzw. T-x-y-Diagramm für das Gemisch Ethanol-Wasser, diesmal wird jedoch für die Gleichgewichtsberechnung nur die Gasphase ideal angenommen und die Flüssigphase nach dem NRTL-Modell berechnet.

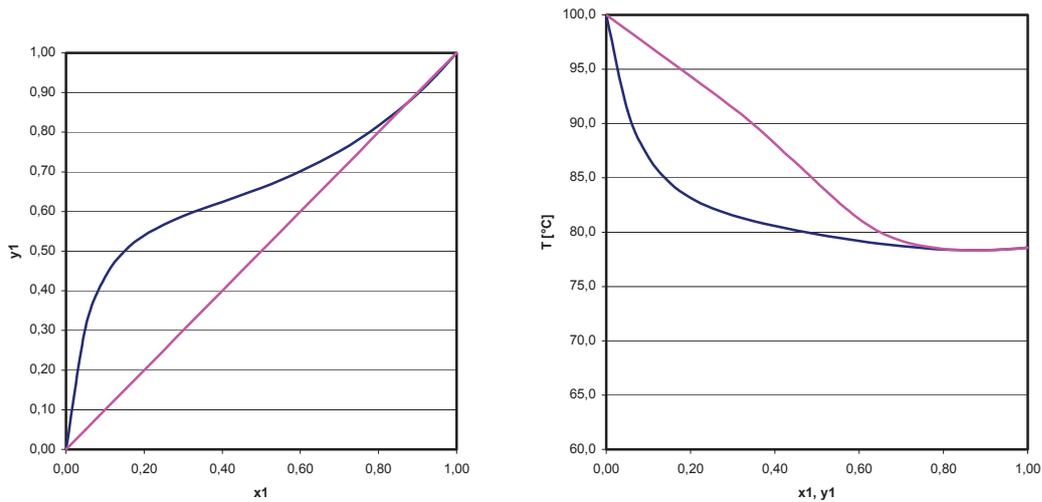


Abbildung 6.5: x-y-Diagramm und T-x-y-Diagramm für das Gemisch Ethanol-Wasser unter Annahme idealer Gasphase und realer Flüssigphase (berechnet mittels NRTL-Modell).

Die Berechnung der Stufenanzahl erfolgt unter Annahme einer idealen Gasphase und unter Verwendung des NRTL-Modells für die Flüssigphase. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 bzw. in Abbildung 6.6 dargestellt.

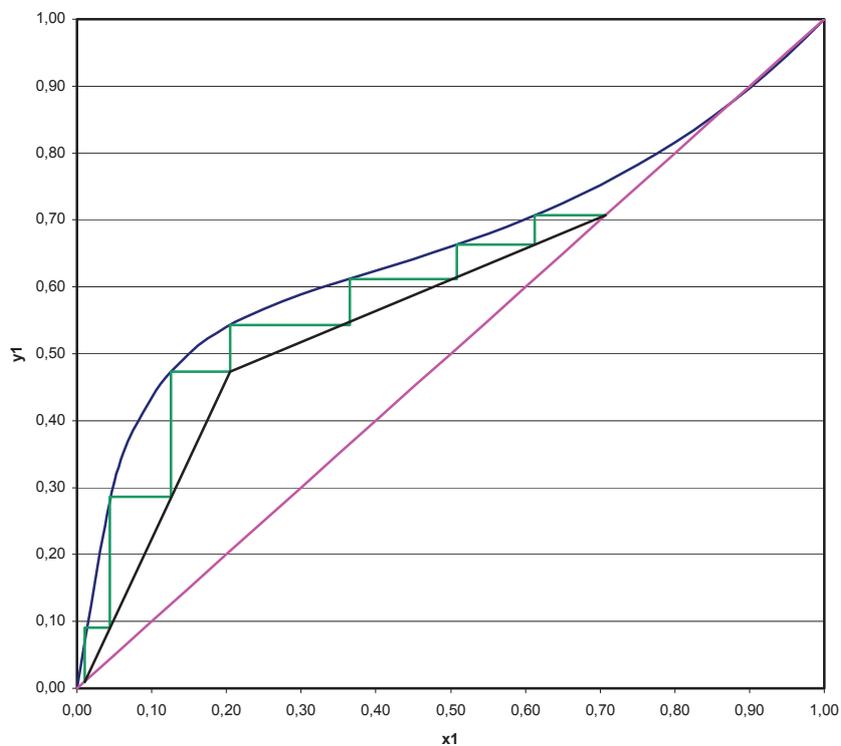


Abbildung 6.6: Stufenkonstruktion für das Gemisch Ethanol-Wasser unter obigen Angaben

Tabelle 6.3: Werte der Kolonnenberechnung für das Gemisch Ethanol-Wasser

Stufe	T[°C]	x1	y1
1	97,627	0,010	0,091
2	91,937	0,044	0,286
3	85,554	0,126	0,473
4	83,052	0,205	0,543
5	80,868	0,365	0,612
6	79,759	0,508	0,663
7	79,128	0,612	0,707

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit sind die mathematischen und thermodynamischen Grundlagen der Destillation beschrieben. Diese finden auch in dem programmierten Simulationsmodul Anwendung.

Weiters sind die möglich Betriebsarten einer Kolonne theoretisch erläutert.

Die Erweiterung des Simulationsmoduls unter Beachtung einer simultaner Reaktion beim gas-flüssig-Austausch erfordert die Lösung des entstehenden Gleichungssystems mittels Matrizenmethode, welche theoretisch abgehandelt wurde.

Da dies einen enormen Programmieraufwand darstellt, wird die Methode in dieser Diplomarbeit nicht programmtechnisch realisiert.

Bei Betrachtung der errechneten Ergebnisse kann festgestellt werden, dass für annähernd ideale Gemische keine reale Betrachtung der Flüssigphase nötig ist.

Wenn jedoch eine nicht ideales Gemisch vorliegt, ist es unumgänglich die Flüssigphase real zu betrachten. In dieser Diplomarbeit findet das NRTL-Modell Anwendung.

8. Nomenklatur:

lateinische Buchstaben:

A_{Kol}	[m ²]	Kolonnenquerschnitt
a	[m ² /m ³]	spezifische Austauschfläche
\dot{B}	[kmol/s]	molarer Sumpfstrom
C_p	[kJ/K]	Wärmekapazität bei p=const.
C_v	[kJ/K]	Wärmekapazität bei V=const.
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
\dot{D}	[kmol/s]	molarer Destillatstrom
\bar{E}	[kJ/(m ³ s)]	volumsbezogener Energiestrom
\dot{F}	[kmol/s]	molarer Einlaufstrom
G	[kJ]	freie Enthalpie
H	[kJ]	Enthalpie
h	[kJ/kg]	spezifische Enthalpie
J	[kmol/(m ² s)]	Diffusionsstromdichte
j	[kg/(m ² s)]	Diffusionsstromdichte
K	[-]	Verteilungskoeffizient
\dot{L}	[kmol/s]	molarer Flüssigkeitsstrom
n	[kmol/kg]	spezifische Stoffmenge
\bar{N}	[kmol/(m ³ s)]	volumsbezogener Stoffstrom
p_{ges}	[mbar]	Druck
p_i	[mbar]	Partialdruck
p_i^s	[mbar]	Sättigungsdampfdruck
\dot{Q}	[kW]	Wärmestrom
q	[-]	kalorischer Faktor
R	[kJ/(kmol K)]	Gaskonstante
\dot{R}	[kmol/s]	molare Rücklaufmenge
r	[-]	Rücklaufverhältnis
r'	[-]	Abtriebsverhältnis
\dot{S}	[kmol/s]	molarer Seitenstrom
S_{ij}	[-]	Selektivität
T	[K]	Temperatur
t	[s]	Zeit

V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[kmol/s]	molarer Dampfstrom
x _i	[kmol/kmol]	Stoffmengenanteil in der Flüssigphase
y _i	[kmol/kmol]	Stoffmengenanteil in der Gasphase

griechische Buchstaben:

α	[-]	relative Flüchtigkeit
γ	[-]	Aktivitätskoeffizient
φ	[-]	Fugazitätskoeffizient
ρ	[kg/m ³]	Dichte

Indices:

a	axial
AS	Abtriebsäule
B	Sumpf
D	Destillat
F	Einlauf
i, j	allgemeine Bezeichnung für Komponente
L	Flüssigphase
q	ortsbezogen auf Schnittpunkt
R	chemische Reaktion
r	radial
SS	Seitenstrom
V	Dampfphase
VS	Verstärkersäule
z	örtliche Größe

Suffices:

E	Exzessgröße
L	Flüssigphase
L-V	Flüssig-Dampf-Phasengrenzfläche
V	Dampfphase
'	reine flüssige Komponente im Siedezustand
''	reine Dampfkomponeute im Siedezustand

* Gleichgewicht

mathematische Zeichen:

$\partial f/\partial x$ partielle Ableitung

\ln natürlicher Logarithmus

\log dekadischer Logarithmus

Δ Differenz

Σ Summe

∇ Nablaoperator

\equiv identisch gleich

\approx ungefähr gleich

9. Literaturnachweis:

- [1] A. Schönbacher. Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. (2002)
- [2] H. Landschützer. Heterogen katalysierte Reaktivdestillation mit Sulzer Katapak[®], Modellbildung und Simulation. Dissertation. TU Graz. (1995)
- [3] D. Lüdecke; C. Lüdecke. Thermodynamik, Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. (2000)
- [4] K. Sundmacher. Reaktivdestillation mit katalytischen Füllkörperpackungen - ein neuer Prozess zur Herstellung der Kraftstoffkomponente MTBE. Dissertation. CUTEC-Institut GmbH. Clausthal-Zellerfeld. (1995)
- [5] J. Gmehling; B. Kolbe. Thermodynamik. Zweite, überarbeitete Auflage. Weinheim: VCH-Verlag. (1992)
- [6] H. Renon; J.M. Prausnitz. Local composition in the thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE J., 14:135-144. (1968)
- [7] W.K. Lewis; G.L. Matheson. Ind Eng Chem 24: 444. (1932)

10. Anhang:

10.1 Ablaufschema des Programms:

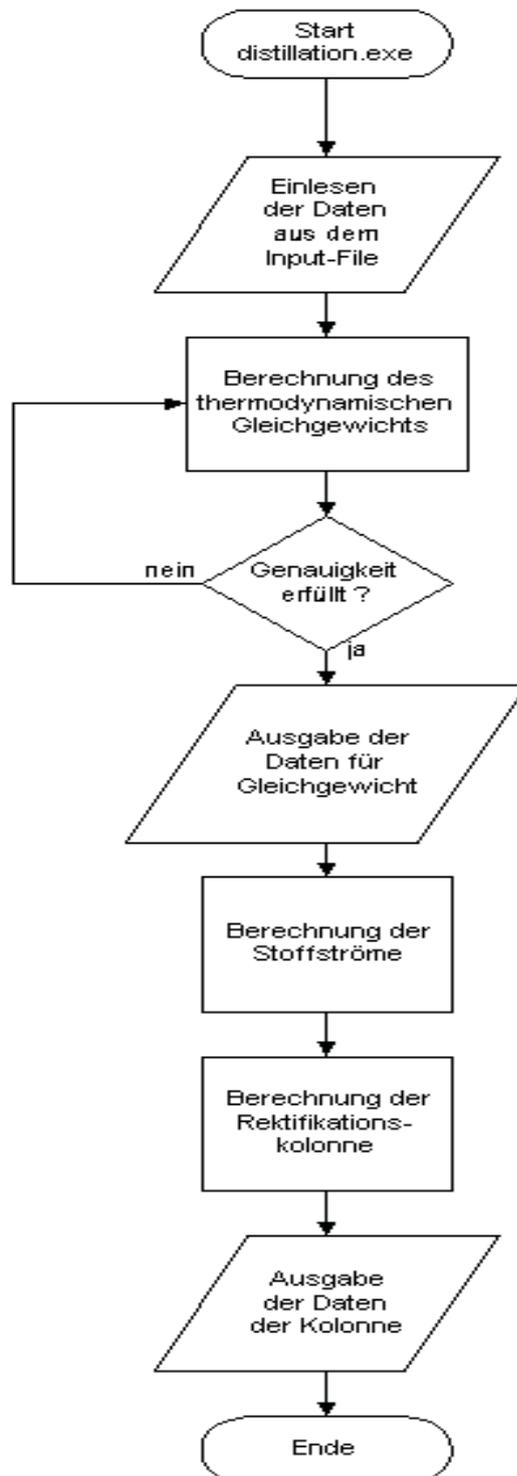


Abb. 10.1: Programmablaufschema

10.2 Programmaufbau:

Tabelle 10.1: Programmelemente:

Name	Beschreibung
Distillation.dpr	<i>Hauptprogramm</i> : Initialisierung und Aufruf der Unterprogramme zur Gleichgewichts- und Kolonnenberechnung
GlobalTypes.pas	Definition der globalen Variablen
Calculate.pas	Berechnung des Gleichgewichts binärer Gemische in <i>function EquDiagr</i> und Berechnung der Kolonne in <i>function Col</i> .
Thermodynamics.pas	Berechnung der thermodynamischen Daten.
ReadInputFile.pas	Liest die eingegebenen Werte aus der Datei InputFile.
WriteOutputFile.pas	Schreibt die berechneten Werte in Textdateien.

Die Laufzeit des Programms für ein binäres Gemisch beträgt auf einem PC mit 2GHz in etwa 20 Minuten.

10.3 Auszüge des erstellten Programms:

10.3.1 InputFile:

```

*Spezifikation der Destillationskolonne
*Werte werden in folgender Reihenfolge eingegeben und sind durch ein Komma
*zu trennen.
*Einlauf-Temperatur [°C], Druck Einlauf[mbar], Molstrom Einlauf [kmol/h],
*x1 Einlauf, x1 Kopf, x1 Sumpf, Rücklaufverhältnis,
*NRTL-Parameter für Gemisch(dg12/R [K], dg21/R [K], alpha12),
*thermischer Zustand Einlaufprodukt (q=1 ...siedend flüssig,
*
*           q>1 ...flüssig, T<Ts
*           0<q<1...teilweise dampfförmig
*           q=0 ...gesättigter Dampf
*           q<0 ...überhitzter Dampf)
*
*Gemisch Ethanol - Wasser:
90.1,1013.25,365.4,0.24,0.705,0.01,0.94,-177.5,766.9,0.1803,1
*
*
*komponentenspezifische Daten: Antoine-Konstanten für  $\log(p/\text{mbar}) = A -$ 
 $B/(C+T/^\circ\text{C})$ : A, B, C,
*Siedetemperatur [°C], kritische Werte (Tc [K], pc [bar], Vc [cm³/mol],
zc),
*azentrischer Faktor, Molmasse[g/mol], spez. Wärmekapazität cp[J/mol K],
Verdampfungsenthalpie[J/mol]
*
*
*Komponente 1 (leichter flüchtige Komponente):
*
*Ethanol (78...203°C):
7.71157,1281.590,193.768,78.3,513.9,61.4,167.1,0.240,0.644,46.069,111.46,43
500
*
*
*Komponente 2:
*
*Wasser:
8.19621,1730.630,233.426,100,647.3,221.2,57.1,0.235,0.344,18.015,75.291,406
56
*

```

10.3.2 Hauptprogramm distillation.dpr:

```
program distillation;
// Programm: distillation.dpr Ver1.0 by Roland Kaser; Mai 2004

(* Dieses Programm dient zur Berechnung des thermodynamischen
   Gleichgewichts eines binären Gemisches und zur Bestimmung der
   Bodenanzahl einer Rektifikationskolonne mit dem Gleichgewicht
   und der Temperatur in jeder Stufe.
   Die Berechnung geschieht nach einem Stage-to-Stage-Konzept,
   ausgehend von den Zuständen im Sumpf der Kolonne.
*)

uses
  SysUtils,
  GlobalTypes in 'GlobalTypes.pas',
  ReadInputFile in 'ReadInputFile.pas',
  WriteOutputFile in 'WriteOutputFile.pas',
  Calculate in 'Calculate.pas',
  Thermodynamics in 'Thermodynamics.pas';

var InData : _INDATA;           //Gemischspezifische Daten
var OutData : _OUTDATA;        //Werte zur Ausgabe
var C1, C2 : _COMPDATA;        //Komponenten 1 und 2

begin
  initRead();
  initWrite();

  ReadRecord(InData);           //Einlesen der gemischspezifischen
                                //Daten
  ReadParameter(C1);            //Einlesen der Parameter für
                                //Komponente 1
  ReadParameter(C2);            //Einlesen der Parameter für
                                //Komponente 2

  EquDiagr(C1, C2, InData, OutData); //Bestimmung des Gleichgewichts
  Col(C1, C2, InData, OutData);    //Berechnung der Kolonne

  freeRead();
  freeWrite();

end.
```

10.3.3 Globale Variablen:

```

unit GlobalTypes;

interface

const InputFile = 'InputFile';
const Seperator = ',';
const CommentChar = '*';
const EntryNo = 13;

type
  _COMPDATA = record           //komponentenspezifische Daten
    A      : Extended;         //Antoine-Konstante A
    B      : Extended;         //Antoine-Konstante B
    C      : Extended;         //Antoine-Konstante C
    Ts     : Extended;         //Siedetemperatur [°C]
    Tc     : Extended;         //kritische Temperatur [K]
    pc     : Extended;         //kritischer Druck [bar]
    Vc     : Extended;         //kritisches Volumen [cm³/mol]
    zc     : Extended;         //kritischer Kompressibilitaetsfaktor
    w      : Extended;         //azentrischer Faktor
    M      : Extended;         //Molmasse [g/mol]
    Cp     : Extended;         //spez. Wärmekapazität [J/mol K]
    dHv    : Extended;         //Verdampfungsenthalpie [J/mol]
  end;

type
  _INDATA = record             //gemischspezifische Daten
    T      : Extended;         //Einlauf-Temperatur
    P      : Extended;         //Einlauf-Druck
    F      : Extended;         //Einlauf-Strom [kmol/h]
    X1F    : Extended;         //x1 Einlauf
    X1T    : Extended;         //x1 Kopf
    X1B    : Extended;         //x1 Sumpf
    Reflux : Extended;         //Rücklaufverhältnis
    Dg12   : Extended;         //NRTL-Parameter
    Dg21   : Extended;         //NRTL-Parameter
    Alpha12: Extended;         //NRTL-Parameter
    Q      : Extended;         //kalorischer Faktor
  end;

type
  _OUTDATA = record           //Ausgabedaten
    Ideal_Ideal : array[0..2] of Extended;
    Ideal_NRTL  : array[0..2] of Extended;
    SRK_Ideal   : array[0..2] of Extended;
    SRK_NRTL    : array[0..2] of Extended;
    Column      : array[0..3] of Extended;
  end;

implementation

end.

```

10.3.4 Unit Calculate.pas:

```

unit Calculate;

interface

uses
  SysUtils, Math, WriteOutputFile,
  GlobalTypes, Thermodynamics;

function EquDiagr(C1, C2: _COMPDATA; Input: _INDATA; var Output: _OUTDATA)
: Boolean;
function Col(C1, C2: _COMPDATA; Input: _INDATA; var Output: _OUTDATA) :
Boolean;

implementation

function EquDiagr(C1, C2: _COMPDATA; Input: _INDATA; var Output: _OUTDATA)
: Boolean;
//Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts

var
  i : Byte;
  run : Boolean;
  x : Extended;
begin
  for i:=1 to 2 do
  begin
    run := TRUE;
    x := 0;
    while(run = TRUE) do
    begin
      run := Equ(i, x, Input, C1, C2, Output);
      WriteRecord(i-1,Output);
      x := x + 0.05;
    end;
  end;

  Result := TRUE;
end;

function Col(C1, C2: _COMPDATA; Input: _INDATA; var Output: _OUTDATA) :
Boolean;
//Berechnung der Kolonne

var
  n : Integer;
  T, B, R, Rs : Extended;
  X, Xq, Y, Yq : Extended;

begin
  Y := 0;
  n := 0;

//Stoffströme
  T := Input.F*(Input.X1F-Input.X1B)/(Input.X1T-Input.X1B);
  B := Input.F-T; //DA Glchg (2.30)

```

```

R := T/(1+1/Input.Reflux);

//Berechnung des Abtriebsverhältnis
Rs := Input.F/B * Input.Q + (T-R)/B * Input.Reflux;

//Berechnung des Schnittpunktes
if Input.Q=1 then
  Xq := Input.X1F
else
  Xq := (Input.X1T/(Input.Reflux+1) - Input.X1F/(Input.Q-1))/
        (Input.Reflux/(Input.Reflux+1) - Input.Q/(Input.Q-1)); //DA
Gleich(2.40)

Yq := (Input.Reflux*Input.X1T-Input.Reflux*Input.X1F/((Input.Reflux+1)*
        (Input.Q-1)))/(Input.Reflux/(Input.Reflux+1) - Input.Q/(Input.Q-
1))+
        (Input.X1T/(Input.Reflux+1)); //DA Gleich(2.41)
Output.Column[0] := 0; //Stufen-Nr.
Output.Column[1] := 0; //Temperatur
Output.Column[2] := Xq;
Output.Column[3] := Yq;
WriteRecord(2,Output); //Daten der Stufe in Datei schreiben

//Berechnung der Abtriebssäule
X := Input.X1B;
Y := 0;
while (Y < Yq) do
begin
  n := n+1;
  Equ(2, X, Input, C1, C2, Output);
  Y := Output.Ideal_NRTL[2];

  Output.Column[0] := n; //Stufen-Nr.
  Output.Column[1] := Output.Ideal_NRTL[0]; //Temperatur
  Output.Column[2] := X;
  Output.Column[3] := Y;
  WriteRecord(2,Output); //Daten der Stufe in Datei schreiben

  X := (Y*(Rs-1)+Input.X1B)/Rs; //DA Gleich(2.38)
end;

//Berechnung der Verstärkersäule
X := (Y*(Input.Reflux+1)-Input.X1T)/Input.Reflux; //DA Gleich(2.33)

while X < Input.X1T do
begin
  n := n+1;
  Equ(2, X, Input, C1, C2, Output);
  Y := Output.Ideal_NRTL[2];

  Output.Column[0] := n; //Stufen-Nr.
  Output.Column[1] := Output.Ideal_NRTL[0]; //Temperatur
  Output.Column[2] := X;
  Output.Column[3] := Y;
  WriteRecord(2,Output); //Daten der Stufe in Datei schreiben

  X := (Y*(Input.Reflux+1)-Input.X1T)/Input.Reflux; //DA Gleich(2.33)
end;

Result := TRUE;
end;

end.

```

10.3.5 Unit Thermodynamics.pas:

```

unit Thermodynamics;

interface

uses
  SysUtils, Math,
  GlobalTypes;

//Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes:
//Übergabeparameter:
//  *Auswahl des thermodynamischen Ansatzes
//  *Systemtemperatur
//  *Systemdruck
//  *Parameter Komponente 1
//  *Parameter Komponente 2
//Rückgabeparameter:
//  *Gleichgewicht

function Equ(z:Byte;x1:Extended;Input:_INDATA;C1,C2:_COMPDATA; var
res:_OUTDATA) : Boolean;
function NRTL(x1,T:Extended;Input:_INDATA; var gamma1, gamma2:Extended) :
Boolean;

implementation

function Equ(z:Byte;x1:Extended;Input:_INDATA;C1,C2:_COMPDATA; var
res:_OUTDATA) : Boolean;
var T, x : Extended;
    ps1, ps2 : Extended;
    Gamma1, Gamma2 : Extended;
    iter : Boolean;

begin
  T := 1;
  iter := TRUE;

  while iter do
  begin
    //Berechnung der Dampfdrücke mittels der Antoine-Gleichung
    ps1 := power(10,C1.A-(C1.B/(T+C1.C))); //Dampfdruck Komponente 1
    ps2 := power(10,C2.A-(C2.B/(T+C2.C))); //Dampfdruck Komponente 2

    if z=2 then
      NRTL(x1, T, Input, Gamma1, Gamma2)
    else
      begin
        Gamma1 := 1; //für ideale
        Gamma2 := 1; //Mischungen
      end;

    x := (Input.P-ps2*Gamma2)/(ps1*Gamma1-ps2*Gamma2); //DA Glchg (2.7)
    if (abs(x1-x) > 1E-5) then
      begin
        T := T + 1E-5;
        iter := TRUE;
      end
    else
      iter := FALSE;
  end;
end;

```

```

case z of
1:                                     //Dampfphase: ideal, Flüssigphase: ideal
begin
  res.Ideal_Ideal[0] := T;                                     //Temperatur
  res.Ideal_Ideal[1] := x1;                                   //x Komponente 1
  res.Ideal_Ideal[2] := x1*ps1/Input.P;                       //y Komponente 1
                                                           //DA Glchg(2.3)
end;

2:                                     //Dampfphase: ideal, Flüssigphase: NRTL
begin
  res.Ideal_NRTL[0] := T;                                     //Temperatur
  res.Ideal_NRTL[1] := x1;                                   //x Komponente 1
  res.Ideal_NRTL[2] := x1*ps1*Gamma1/Input.P;                //y Komponente 1
                                                           //DA Glchg(2.4)
end;

end;

if x1 >= 1 then
  Result := FALSE
else
  Result := TRUE;
end;

function NRTL(x1,T:Extended;Input:_INDATA;var gamma1, gamma2:Extended) :
Boolean;
var  x2, Tau12, Tau21 : Extended;
    G12, G21 : Extended;
    k1, k2 : Extended;

begin
  x2 := 1-x1;
  Tau12 := Input.Dg12/(T+273.15);                             //DA Glchg(3.11)
  Tau21 := Input.Dg21/(T+273.15);                             //DA Glchg(3.11)
  G12 := exp(-Input.Alpha12*Tau12);                             //DA Glchg(3.12)
  G21 := exp(-Input.Alpha12*Tau21);                             //DA Glchg(3.12)
  k1 := Tau12*G12/sqr(x2+x1*G12);
  k2 := Tau21*G21/sqr(x1+x2*G21);
  gamma1 := exp(sqr(x2)*(k2*G21+k1));                           //DA Glchg(3.9)
  gamma2 := exp(sqr(x1)*(k1*G12+k2));                           //DA Glchg(3.10)

  Result := TRUE;
end;

end.

```

10.4 Tabellen:

Tabelle 10.1: Antoine-Konstanten einiger Stoffe für folgende Gleichung: [5]

$$\log \frac{p}{\text{mbar}} = A - \frac{B}{C + t/^\circ\text{C}}$$

t_{\min} und t_{\max} geben den Gültigkeitsbereich an.

Substanz		A	B	C	t_{\min}	t_{\max}
Formel	Name				$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$
H ₂ O	Wasser	8.19621	1730.630	233.426	1	100
		8.14257	1715.700	234.268	100	265
H ₃ N	Ammoniak	7.4854	926.1330	240.17	-94	-12
H ₄ N ₂	Hydrazin	7.9378	1684.042	228.00	15	70
N ₂	Stickstoff	6.6194	255.6778	265.55	-219	-183
O ₂	Sauerstoff	6.8163	319.011	266.70	-210	-173
CCl ₄	Tetrachlorkohlenstoff	7.00420	1212.021	226.409	-14	77
		7.57267	1488.990	264.915	61	217
CHCl ₃	Chloroform	7.07955	1170.966	226.232	-10	60
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan	7.53406	1325.938	252.616	-40	40
CH ₂ O	Formaldehyd	8.19621	970.595	244.124	-109	22
CH ₂ O ₂	Ameisensäure	7.06949	1295.260	218.000	36	108
CH ₄	Methan	6.7367	389.927	265.990	-180	-153
CH ₄ O	Methanol	8.20587	1582.271	239.726	15	84
		7.89369	1408.360	223.600	25	56
		8.09497	1521.230	233.970	65	214
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	9.9355	1347.7852	272.990	-119	-69
CS ₂	Kohlenstoffdisulfid	7.06773	1169.110	241.593	-45	69
C ₂ HCl ₃	Trichlorethen	6.64317	1018.603	192.731	17	86
C ₂ H ₃ Cl	Chlorethen	7.15020	1271.254	222.927	-31	99
C ₂ H ₄ O	Acetaldehyd	7.33302	1099.810	233.945	-82	20
C ₂ H ₄ O ₂	Essigsäure	8.14590	1936.010	258.451	18	118
C ₂ H ₆	Ethan	6.9276	656.401	255.990	-143	-74
C ₂ H ₆ O	Ethanol	8.23710	1592.864	226.184	20	93
		7.71157	1281.590	193.768	78	203
C ₂ H ₆ O	Dimethylether	7.4413	1025.560	256.050	-94	-8
C ₂ H ₆ O ₂	1,2-Ethandiol	8.21573	2088.936	203.454	50	200
C ₃ H ₃ N	Acrylnitril	7.16345	1232.530	222.470	-20	140
C ₃ H ₆ O	Allylalkohol	11.31188	4068.457	392.732	21	97
C ₃ H ₆ O	Aceton	7.24204	1210.595	229.664	-13	55
		7.75622	1566.690	273.419	57	205
C ₃ H ₆ O ₂	Propionsäure	8.11554	1929.300	236.430	25	141
C ₃ H ₆ O ₂	Methylacetat	7.19014	1157.630	219.726	2	56

Tabelle 10.2: NRTL-Parameter für einige Gemische: [5]

Komponente 1		Komponente 2		$\Delta g_{12}/R$	$\Delta g_{12}/R$	α_{12}
				K	K	
H ₂ O	Wasser	CH ₂ O ₂	Ameisensäure	-294,5	244,3	0,3059
H ₂ O	Wasser	C ₂ H ₄ O ₂	Essigsäure	580,0	-166,9	0,2970
H ₂ O	Wasser	C ₄ H ₁₀ O	1-Butanol	1325,3	253,6	0,4447
CH ₄ O	Methanol	H ₂ O	Wasser	-127,8	425,3	0,2994
CH ₄ O	Methanol	C ₄ H ₈ O ₂	Ethylacetat	173,8	211,7	0,2962
CH ₄ O	Methanol	C ₆ H ₆	Benzol	363,1	583,0	0,4694
C ₂ H ₆ O	Ethanol	H ₂ O	Wasser	-177,5	766,9	0,1803
C ₆ H ₆	Benzol	C ₃ H ₈ O	2-Propanol	366,7	184,5	0,2910
C ₃ H ₆ O	Aceton	H ₂ O	Wasser	316,2	603,0	0,5341
C ₃ H ₆ O	Aceton	CHCl ₃	Chloroform	-323,7	115,0	0,3043
C ₃ H ₆ O	Aceton	CH ₄ O	Methanol	92,73	114,0	0,3009
C ₃ H ₈ O	1-Propanol	H ₂ O	Wasser	251,8	823,6	0,5081
C ₃ H ₈ O	2-Propanol	H ₂ O	Wasser	-13,22	789,7	0,2879
C ₄ H ₈ O	Tetrahydrofuran	H ₂ O	Wasser	460,8	868,1	0,4522
C ₄ H ₈ O ₂	Ethylacetat	C ₂ H ₆ O	Ethanol	153,8	166,3	0,2988